

1/7/2

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

014716522 **Image available**

WPI Acc No: 2002-537226/200257

Thermoplastic composition for painted body panels of automobiles,
contains poly(arylene ether), polyamide, compatibilizing agent and
polyester ionomer

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE)

Inventor: BASTIAENS J H P; CARMINATI A; BASTIAENS H; CHISHOLM B J; KOEVOETS
C H; PETERSSON L T

Number of Countries: 097 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

WO 200233000 A2 20020425 WO 2001US29423 A 20010919 200257 B

AU 200230384 A 20020429 AU 200230384 A 20010919 200257

US 6353050 B1 20020305 US 2000687581 A 20001013 200257

US 6500895 B1 20021231 US 2000687581 A 20001013 200305

US 2000711122 A 20001109

EP 1337587 A2 20030827 EP 2001987780 A 20010919 200357

WO 2001US29423 A 20010919

CN 1471559 A 20040128 CN 2001817216 A 20010919 200426

EP 1337587 B1 20040609 EP 2001987780 A 20010919 200438

WO 2001US29423 A 20010919

JP 2004518774 W 20040624 WO 2001US29423 A 20010919 200442

JP 2002536375 A 20010919

DE 60103777 E 20040715 DE 103777 A 20010919 200446

EP 2001987780 A 20010919

WO 2001US29423 A 20010919

DE 60103777 T2 20050623 DE 103777 A 20010919 200541

EP 2001987780 A 20010919

WO 2001US29423 A 20010919

AU 2002230384 A8 20050915 AU 2002230384 A 20010919 200569

CN 1205269 C 20050608 CN 2001817216 A 20010919 200643

Priority Applications (No Type Date): US 2000711122 A 20001109; US
2000687581 A 20001013

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200233000 A2 E 50 C08L-071/12

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA
CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN
IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ
PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR
IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

AU 200230384 A C08L-071/12 Based on patent WO 200233000

US 6353050 B1 C08L-051/00

US 6500895 B1 C08K-003/04 CIP of application US 2000687581

CIP of patent US 6353050

EP 1337587 A2 E C08L-071/12 Based on patent WO 200233000

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

CN 1471559 A C08L-071/12

TMTM(1)

BEST AVAILABLE COPY

EP 1337587 B1 E C08L-071/12 Based on patent WO 200233000
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
LU MC NL PT SE TR
JP 2004518774 W 82 C08L-071/12 Based on patent WO 200233000
DE 60103777 E C08L-071/12 Based on patent EP 1337587
Based on patent WO 200233000
DE 60103777 T2 C08L-071/12 Based on patent EP 1337587
Based on patent WO 200233000
AU 2002230384 A8 C08L-071/12 Based on patent WO 200233000
CN 1205269 C C08L-071/12

Abstract (Basic): WO 200233000 A2

NOVELTY - A thermoplastic composition comprises (wt.%) poly(arylene ether) (5-95); polyamide (5-95); compatibilizing agent (0.01-10); and polyester ionomer (0.1-20) which is the polycondensation product of an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative, a diol compound or its ester-forming derivative, and an ester-forming compound containing an ionic sulfonate group.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for

(1) a method for making a thermoplastic composition; and

(2) a molded article comprising the composition.

USE - For painted body panels of automobiles (claimed).

ADVANTAGE - The invented thermoplastic composition exhibits reduced moisture absorption, improved paint adhesion, and improved conductivity.

pp; 50 DwgNo 0/0

Derwent Class: A18; A23; A25; A95

International Patent Class (Main): C08K-003/04; C08L-051/00; C08L-071/12

International Patent Class (Additional): C08K-005/00; C08K-007/06;

C08L-053/02; C08L-067/00; C08L-077/00

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518774

(P2004-518774A)

(43) 公表日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08L 71/12

C08L 71/12

4 J 002

C08K 5/00

C08K 5/00

C08K 7/06

C08K 7/06

C08L 53/02

C08L 53/02

C08L 67/00

C08L 67/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 82 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-536375 (P2002-536375)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月19日 (2001. 9. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年4月14日 (2003. 4. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/029423
 (87) 国際公開番号 W02002/033000
 (87) 国際公開日 平成14年4月25日 (2002. 4. 25)
 (31) 優先権主張番号 09/687, 581
 (32) 優先日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/711, 122
 (32) 優先日 平成12年11月9日 (2000. 11. 9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
 GENERAL ELECTRIC CO
 MPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタディ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100106541
 弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (アリーレンエーテル) 及びポリアミドを含む熱可塑性ブレンド

(57) 【要約】

ポリ (アリーレンエーテル)、相溶化剤及びポリエステルアイオノマーを含む熱可塑性組成物は低減した吸湿性及び向上した塗料付着性を示す。ポリエステルアイオノマーを用いることで、導電性充填材の使用量を減らすことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分を含んでなる熱可塑性組成物。

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 95 重量％、

ポリアミド約 5 ～ 約 95 重量％、

相溶化剤約 0.01 ～ 約 10 重量％、及び

（１）芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と（２）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（３）イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であるポリエステルアイオノマー約 0.1 ～ 約 20 重量％

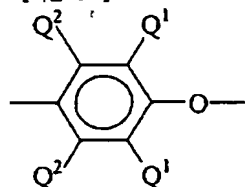
ただし、重量％は組成物の総重量を基準とする。

10

【請求項 2】

ポリ（アリーレンエーテル）が次式の繰返し構造単位を複数含む、請求項 1 記載の組成物。

【化 1】



20

式中、各構造単位について、各 Q^1 は各々独立にハロゲン、炭素原子数 1 ～ 約 7 の第一若しくは第二アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロゲン原子と酸素原子とが 2 以上の炭素原子で隔てられているハロ炭化水素オキシであり、各 Q^2 は各々独立に水素、ハロゲン、炭素原子数 1 ～ 約 7 の第一若しくは第二アルキル、フェニル、ハロアルキル、炭化水素オキシ、又は Q^1 について定義した通りのハロ炭化水素オキシである。

【請求項 3】

ポリ（アリーレンエーテル）が複数の 2,6-ジメチルフェニレンエーテル単位を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

約 20 ～ 約 60 重量％のポリ（アリーレンエーテル）を含む、請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 5】

ポリアミドが、ナイロンー 6、ナイロンー 6,6、ナイロンー 4,6、ナイロンー 12、ナイロンー 6,10、ナイロン 6,9、並びにトリアミン含量が約 0.5 重量％未満のナイロン 6/6 T 及びナイロン 6,6/6 T からなる群から選択される 1 種類以上の物質からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 6】

ポリアミドがナイロンー 6 又はナイロンー 6,6 からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

約 20 ～ 約 60 重量％のポリアミドを含む、請求項 1 記載の組成物。

40

【請求項 8】

相溶化剤がクエン酸又はフマル酸からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

約 0.1 ～ 約 3 重量％の相溶化剤を含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体がテレフタル酸又はイソフタル酸からなる、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 11】

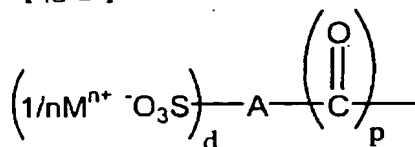
ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体がエチレングリコール又はブチレングリコールからなる、請求項 1 記載の組成物。

50

【請求項 1 2】

ポリエステルアイオノマーが次式で表されるスルホン酸塩単位を含む、請求項 1 記載の組成物。

【化 2】



又は

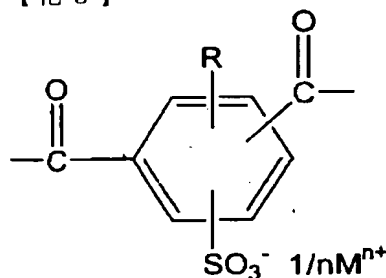


式中、 $p = 1 \sim 3$ 、 $d = 1 \sim 3$ 、 $p + d = 2 \sim 6$ であり、 A は一つ以上の芳香環を含有するアリール基であり、スルホネート置換基は芳香環に直接結合している。

【請求項 1 3】

ポリエステルアイオノマーが次式で表される二価アイオノマー単位を含む、請求項 1 記載の組成物。

【化 3】



式中、 R は水素、ハロゲン、炭素原子数 $1 \sim$ 約 20 のアルキル、又は炭素原子数 $6 \sim$ 約 20 のアリールであり、 M は金属であり、 $n = 1 \sim 5$ である。

【請求項 1 4】

イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物が、3, 5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウムのビス(エチレングリコール)エステル、及び5-スルホイソフタル酸ナトリウムのビス(ジエチレングリコール)エステルからなる群から選択される、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 5】

ポリエステルアイオノマーが、イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物に由来する単位を、イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物に由来する単位と、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体由来する単位との合計を基準にして約 $0.1 \sim$ 約 50 モル%含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 6】

約 $1 \sim$ 約 15 重量%のポリエステルアイオノマーを含む、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 1 7】

さらに、耐衝撃性改良剤を含む、請求項 1 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 1 8】

耐衝撃性改良剤が、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブタジエン)-ポリスチレンブロックコポリマー及びポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)ブロックコポリマーからなる群から選択される、請求項 1 7 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 1 9】

さらに、導電性向上用充填材を含む、請求項 1 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 0】

成形後の体積抵抗率が約 1×10^4 オーム-センチメートル以下である、請求項 1 9 記載の熱可塑性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

成形後の体積抵抗率が約 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ オームセンチメートルである、請求項 1 9 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 2】

導電性向上用充填材がカーボンファイバーからなる、請求項 1 9 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 3】

カーボンファイバーの直径が約 3. 5 ～ 約 5 0 0 ナノメートルである、請求項 2 2 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 4】

さらに、オルガノホスファイト、アルキル化モノフェノール、ポリフェノール、及びポリフェノールとジエンのアルキル化反応生成物、並びにチオアルキル化合物又はチオアリール化合物のエステルからなる群から選択される酸化防止剤を含む、請求項 1 記載の熱可塑性組成物。

【請求項 2 5】

2, 6-ジメチルフェノキシ繰返し単位を含むポリ（アリーレンエーテル）約 3 0 ～ 約 5 0 重量%、

ナイロン-6, 6 約 3 0 ～ 約 5 0 重量%、

5-スルホイソフタル酸ナトリウム単位を約 0. 5 ～ 約 1. 0 モル% 含むポリ（ブチレンテレフタレート）アイオノマー約 2 ～ 約 8 重量%（ただし、モル%はテレフタレート単位とスルホイソフタレート単位の合計を基準とする）、

ポリスチレン-ポリ（エチレン-ブチレン）-ポリスチレンブロックコポリマー及びポリスチレン-ポリ（エチレン-プロピレン）ブロックコポリマーからなる群から選択される耐衝撃性改良剤約 5 ～ 約 1 2 重量%、

クエン酸又はフマル酸約 0. 3 ～ 約 1. 5 重量%、及び

約 3. 5 ～ 約 5 0 0 ナノメートルの直径を有するカーボンファイバー約 0. 2 ～ 約 2 重量%

を含んでなり（ただし、重量%はすべて組成物全体の重量を基準とする）、成形後の体積抵抗率が約 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ オームセンチメートルである、熱可塑性組成物。

【請求項 2 6】

下記成分から実質的になる熱可塑性組成物。

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 9 5 重量%、

ポリアミド約 5 ～ 約 9 5 重量%、

相溶化剤約 0. 0 1 ～ 約 1 0 重量%、

（1）芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と（2）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（3）イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であるポリエステルアイオノマー約 0. 1 ～ 約 2 0 重量%、

耐衝撃性改良剤約 2 0 重量%以下、並びに

成形後の体積抵抗率を約 1×10^5 オームセンチメートル以下にするのに有効な量の導電性充填材

ただし、重量%は組成物の総重量を基準とする。

【請求項 2 7】

下記成分の反応生成物を含んでなる熱可塑性組成物。

ポリ（アリーレンエーテル）約 5 ～ 約 9 5 重量%、

ポリアミド約 5 ～ 約 9 5 重量%、

相溶化剤約 0. 0 1 ～ 約 1 0 重量%、及び

（1）芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と（2）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（3）イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であるポリエステルアイオノマー約 0. 1 ～ 約 2 0 重量%

ただし、重量%は組成物の総重量を基準とする。

【請求項 2 8】

下記段階を含んでなる熱可塑性組成物の製造方法。

ポリ（アリーレンエーテル）約５～約９５重量％と相溶化剤約０．０１～約１０重量％とをブレンドして第一の均質ブレンドを形成する段階、

第一の均質ブレンドをポリアミド約５～約９５重量％とブレンドして第二の均質ブレンドを形成する段階、及び

第二の均質ブレンドを、（１）芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と（２）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（３）イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であるポリエステルアイオノマー約０．１～約２０重量％とブレンドして第三の均質ブレンドを形成する段階、

ただし、重量％は組成物の総重量を基準とする。

10

【請求項２９】

下記段階を含んでなる熱可塑性組成物の製造方法。

ポリ（アリーレンエーテル）約５～約９３重量％と相溶化剤約０．０１～約１０重量％とをブレンドして第一の均質ブレンドを形成する段階、

第一の均質ブレンドを、ポリアミド約５～約９３重量％並びに約０．０１～約０．４０重量分率のカーボンファイバー及び約０．６０～約０．９９重量分率のポリアミドからなるカーボンファイバースターバッチ約２～約３０重量％とブレンドして第二の均質ブレンドを形成する段階、及び

第二の均質ブレンドを、（１）芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と（２）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（３）イオン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であるポリエステルアイオノマー約０．１～約２０重量％とブレンドして第三の均質ブレンドを形成する段階、

20

ただし、重量％は組成物の総重量を基準とする。

【請求項３０】

請求項１記載の組成物を含んでなる成形品。

【請求項３１】

さらに塗装面を含む、請求項３０記載の成形品。

【請求項３２】

請求項１記載の組成物を含んでなる成形自動車部品。

30

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性ブレンドに関する。特に、本発明は、ポリ（アリーレンエーテル）とポリアミドとを含み、吸水性の低下した熱可塑性ブレンドに関する。

【０００２】

【従来の技術】

ポリ（アリーレンエーテル）とポリアミドを含む熱可塑性ブレンドは、非晶質ポリ（アリーレンエーテル）相の耐熱性、剛性及び衝撃強さと、結晶性ポリアミド相の耐薬品性及び加工性とを併せもつ市販材料である。その比類ないバランスのとれた熱的及び機械的性質のため、これらのブレンドは自動車産業で塗装ボディパネルに応用されている。ポリ（アリーレンエーテル）とポリアミドの公知のブレンドの短所は、ポリアミド相の吸水性である。これらの樹脂ブレンドの含水量の変化は、熱的性質及び寸法安定性の変化を伴い、そのため得られる部品は目的の用途に向かなくなることがある。また、塗装部品用途にブレンドの適性を向上させることも望まれる。具体的には、塗料付着性が改善され、高価な導電性充填材の配合量の低い処方が望ましい。

40

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

従って、吸水性が低減し、塗料付着性の向上したポリ（アリーレンエーテル）／ポリアミドブレンドに対するニーズが残されている。

【０００４】

50

【課題を解決するための手段】

吸水性の低減したポリ（アリーレンエーテル）／ポリアミドブレンドは、
 約５～約９５重量％のポリ（アリーレンエーテル）、
 約５～約９５重量％のポリアミド、
 約０．０１～約１０重量％の相溶化剤、および
 約０．１～約２０重量％のポリエステルアイオノマー
 を含んでおり、上記ポリエステルアイオノマーは、（１）芳香族ジカルボン酸又はそのエ
 ステル形成性誘導体と（２）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（３）イオ
 ン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であり、重量％は組成物
 の総重量を基準とする。

10

【０００５】

【発明の実施の形態】

吸水性が低減し、塗料付着性が向上しかつ導電性が向上した熱可塑性ブレンドは、
 約５～約９５重量％のポリ（アリーレンエーテル）、
 約５～約９５重量％のポリアミド、
 約０．０１～約１０重量％の相溶化剤、および
 約０．１～約２０重量％のポリエステルアイオノマー
 を含んでおり、上記ポリエステルアイオノマーは、（１）芳香族ジカルボン酸又はそのエ
 ステル形成性誘導体と（２）ジオール化合物又はそのエステル形成性誘導体と（３）イオ
 ン性スルホネート基含有エステル形成性化合物との重縮合生成物であり、重量％は組成物
 の総重量を基準とする。

20

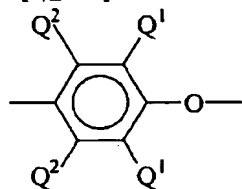
【０００６】

本発明の組成物は従来のポリ（アリーレンエーテル）ならばいかなるものを含んでいても
 よい。ポリ（アリーレンエーテル）という用語は、ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）及
 びポリ（アリーレンエーテル）コポリマー、グラフトコポリマー、ポリ（アリーレンエー
 テル）エーテルアイオノマー、並びにアルケニル芳香族化合物、ビニル芳香族化合物及び
 ポリ（アリーレンエーテル）のブロックコポリマーなど、並びに上記のものを１種類以上
 含む組合せ、などを包含する。ポリ（アリーレンエーテル）自体は次式の構造単位を複数
 含む公知のポリマーである。

【０００７】

30

【化４】



【０００８】

式中、各構造単位について、 Q^1 は各々独立にハロゲン、炭素原子数１～約７の第一若し
 くは第二低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又
 はハロゲン原子と酸素原子が２以上の炭素原子で隔てられているハロ炭化水素オキシであ
 り、 Q^2 は各々独立に水素、ハロゲン、第一若しくは第二低級アルキル、フェニル、ハロ
 アルキル、炭化水素オキシ、又は Q^1 について定義した通りのハロ炭化水素オキシである
 。 Q^1 が各々アルキル又はフェニル、特に C_{1-4} アルキルであり、 Q^2 が各々水素であ
 るのが好ましい。

40

【０００９】

ホモポリマー及びコポリマーのポリ（アリーレンエーテル）が両方とも包含される。好ま
 しいホモポリマーは２，６－ジメチルフェニレンエーテル単位を含有するものである。適
 切なコポリマーとしては、例えば、かかる単位を２，３，６－トリメチル－１，４－フェ
 ニレンエーテル単位と共に含有するランダムコポリマー、又は２，６－ジメチルフェノー

50

ルと2, 3, 6-トリメチルフェノールの共重合で誘導されるコポリマーがある。また、ビニルモノマー又はポリスチレンのようなポリマーをグラフトすることによって調製された部分を含有するポリ(アリーレンエーテル)、並びに低分子量ポリカーボネート、キノン類、複素環式化合物及びホルマール類のようなカップリング剤を公知の方法で二つのポリ(アリーレンエーテル)鎖のヒドロキシ基と反応させてさらに高分子量のポリマーとしたカップル化ポリ(アリーレンエーテル)も包含される。本発明のポリ(アリーレンエーテル)はさらに以上のものの任意の組合せを包含する。

【0010】

ポリ(アリーレンエーテル)は通常、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定して、約3000~約40000の数平均分子量及び約20000~約80000の重量平均分子量を有する。ポリ(アリーレンエーテル)は通常、25℃のクロロホルム中で測定して、約0.10~約0.60デシリットル/グラム(d l/g)、好ましくは約0.29~約0.48 d l/gの固有粘度をもっている。また、高い固有粘度のポリ(アリーレンエーテル)と低い固有粘度のポリ(アリーレンエーテル)とを組み合わせることも可能である。二つの固有粘度を用いる場合の正確な割合を決定することは、使用するポリ(アリーレンエーテル)の正確な固有粘度及び所望の最終的な物理的特性にある程度依存する。

【0011】

ポリ(アリーレンエーテル)は通例、2, 6-キシレノールや2, 3, 6-トリメチルフェノールのような1種類以上のモノヒドロキシ芳香族化合物の酸化カップリングによって製造される。かかるカップリング反応には一般に触媒系が使用され、該触媒系は通例、銅、マンガン又はコバルト化合物のような1種類以上の重金属化合物を通常は他の各種物質との組合せで含む。

【0012】

多くの目的に特に有用なポリ(アリーレンエーテル)は、1以上のアミノアルキル含有末端基を有する分子からなるものである。アミノアルキル基は通例ヒドロキシ基に対してオルト位に位置する。かかる末端基を含有する生成物は、ジ-n-ブチルアミンやジメチルアミンのような適当な第一又は第二モノアミンを酸化カップリング反応混合物の成分として導入することで得ることができる。また、4-ヒドロキシビフェニル末端基も存在していることが多く、これらは、通例、副生物のジフェノキノンが特に銅-ハライド-第二又は第三アミン系に存在しているような反応混合物から得られる。かなりの割合のポリマー分子(通例ポリマーの約90重量%にも達する)が上記のアミノアルキル含有末端基及び4-ヒドロキシビフェニル末端基の1以上を含んでいてもよい。

【0013】

以上のことから、適切なポリ(アリーレンエーテル)には、構造単位の差違や付随する化学的特徴の差違にかかわらず現在公知のものがすべて包含されることが当業者には明らかであろう。

【0014】

本発明の組成物は、組成物の総重量を基準にして約5~約95重量%のポリ(アリーレンエーテル)を含み得る。約20~約60重量%のポリ(アリーレンエーテル)を用いるのが好ましく、約30~約45重量%がさらに好ましい。

【0015】

適切なポリアミド樹脂は、アミド基(-C(O)NH-)の存在を特徴とするナイロンとして知られる一群の樹脂である。ナイロン-6及びナイロン-6, 6が概して好ましいポリアミドであり、様々な供給元から市販されている。ただし、ナイロン-4, 6、ナイロン-12、ナイロン-6, 10、ナイロン6, 9、トリアミン含量が約0.5重量%未満のナイロン6/6 T及びナイロン6, 6/6 T、並びにその他非晶質ナイロンなども特定のポリ(アリーレンエーテル)-ポリアミド用途には有用となり得る。各種ポリアミドの混合物並びに各種ポリアミドコポリマーも有用である。ナイロン-6, 6が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0016】

ポリアミドは、米国特許第2071250号、同第2071251号、同第2130523号、同第2130948号、同第2241322号、同第2312966号及び同第2512606号に記載されているような、幾多の周知の方法で得ることができる。例えば、ナイロン-6はカプロラクタムの重合生成物である。ナイロン-6, 6はアジピン酸と1, 6-ジアミノヘキサンの縮合生成物である。同様に、ナイロン-4, 6はアジピン酸と1, 4-ジアミノブタンとの縮合生成物である。アジピン酸の他に、ナイロンの製造に有用な二酸には、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、並びにテレフタル酸及びイソフタル酸などがある。他の有用なジアミンには、特に、m-キシレンジアミン、ジ- (4-アミノフェニル) メタン、ジ- (4-アミノシクロヘキシル) メタン、2, 2-ジ- (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ジ- (4-アミノシクロヘキシル) プロパンがある。カプロラクタムと二酸及びジアミンとのコポリマーも有用である。

10

【0017】

ISO 307に従って96重量%硫酸中の0.5重量%溶液で測定して約400ミリリットル/グラム (ml/g) 以下の粘度を有するポリアミドを使用することができ、約90~約350 ml/gの粘度が好ましく、約110~約240 ml/gが特に好ましい。

【0018】

本発明の組成物は、組成物の総重量を基準にして約5~約95重量%のポリアミドを含み得る。約30~約70重量%のポリアミドを使用するのが好ましく、約40~約60重量%がさらに好ましい。

20

【0019】

本発明の組成物はさらに相溶化剤を含み得る。相溶化剤は一般にポリ (アリーレンエーテル) -ポリアミド樹脂ブレンドの物理的性質を改善し、ポリアミド成分の使用量を増すことができる。本明細書中で使用する「相溶化剤」という表現は、ポリ (アリーレンエーテル)、ポリアミド樹脂、又は両者と相互作用するような多官能性化合物をいう。この相互作用は化学的なもの (例えば、グラフト化) であっても、又は物理的なもの (例えば、分散相の表面特性の変化) であってもよい。いずれの場合も、得られるポリ (アリーレンエーテル) -ポリアミド組成物は、特に向上した衝撃強さ、モールドニットライン強さ及び/又は伸びに認められるような、改善された相溶性を示す。本明細書中で使用する「相溶化ポリ (アリーレンエーテル) -ポリアミドベース樹脂」という表現は、上記のような物質で物理的又は化学的に相溶化された組成物、及び、例えば米国特許第3379792号に記載されているように、かかる物質を含まないで物理的に相溶性である組成物をいう。

30

【0020】

使用できる各種非ポリマー性相溶化剤の例としては、a) 液状ジエンポリマー、b) エポキシ化合物、c) 酸化ポリオレフィンワックス、d) キノン類、e) オルガノシラン化合物、f) 多官能性化合物、及びg) 以下に述べるように前述の相溶化剤の1種類以上とポリ (アリーレンエーテル) を反応させて得られる官能化ポリ (アリーレンエーテル) がある。

【0021】

適切な液状ジエンポリマー (a) には、共役ジエンのホモポリマー、並びに共役ジエンと、他の共役ジエン、スチレンや α -メチルスチレンのようなビニルモノマー、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソブチレン、ヘキセン-1、オクテン-1及びドデセン-1のようなオレフィン、及びこれらの混合物から選択される1種類以上のモノマーとのコポリマーがある。これらの液状ジエンポリマーは約150~約10000、好ましくは約150~約5000の数平均分子量を有するのが好ましい。これらのホモポリマー及びコポリマーは、例えば米国特許第4054612号、同第3876721号及び同第342869-9号に記載されている方法によって製造することができ、特に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ (1, 3-ペンタジエン)、ポリ (ブタジエン-イソブレン)、ポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリクロロブレン、ポリ (ブタジエン- α -メチルスチレン)、ポリ (ブタジエン-スチレン-イソブレン)、ポリ (ブチレン-ブタジエン) などが

40

50

包含される。

【0022】

使用するのに適したエポキシ化合物 (b) としては、(1) 多価フェノール (例えばビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A、レゾルシノール及びヒドロキノン) とエピクロロヒドリンとの縮合で製造されるエポキシ樹脂、(2) 多価アルコール (例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリトリトール、トリメチロールエタン、など) とエピクロロヒドリンとの縮合で製造されるエポキシ樹脂、(3) 一価アルコール及び一価フェノールのグリシジルエーテル化生成物、例えばフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、及びクレジルグリシジルエーテル、(4) アミノ化合物のグリシジル誘導体、例えばアニリンのジグリシジル誘導体、並びに (5) 高級オレフィン、シクロアルケン、天然不飽和油 (例えば大豆油)、及び前記液状ジエンポリマーのエポキシ化生成物、などがある。

10

【0023】

酸化ポリオレフィンワックス (c) は周知であり、その具体例及びその製法は米国特許第 3822227 号及び同第 3756999 号に見られる。一般にこれらはポリオレフィンの酸化又は懸濁酸化によって製造される。特に好ましいポリオレフィンワックスは「H o e c h s t W a c h s」である。

【0024】

適切なキノン化合物 (d) は、非置換誘導体の分子内に 1 以上の 6 員炭素環を有しており、環構造内に 2 以上のカルボニル基を有しており (これらの基は、同一の環内にあってもよいし、2 以上の環がある場合には異なる環内にあってもよいが、単環式キノンの 1, 2-又は 1, 4-配位に相当する位置を占める)、かつ環構造内に 2 以上の炭素-炭素二重結合を有しており、これらの炭素-炭素二重結合とカルボニル炭素-酸素二重結合とが互いに共役していることを特徴とする。2 以上の環が非置換キノンに存在している場合、それらの環は縮合でも、非縮合でも、又は双方でもよい。非縮合環は直接炭素-炭素二重結合で結合していてもよいし、又は $-C=C-C=C-$ のような共役不飽和を有する炭化水素によって結合していてもよい。

20

【0025】

置換キノンも本発明の範囲内である。置換が望ましい場合、置換の程度は 1 ~ 置換可能な水素原子の最大数とし得る。キノン上に存在し得る各種置換基の例としては、ハロゲン (例えば塩素、臭素及びフッ素)、炭化水素基、例えば、枝分れ及び非枝分れ飽和及び不飽和アルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基及びこれらのハロゲン化誘導体、並びにヘテロ原子、特に酸素、イオウ又はリンを内部に有しており、このヘテロ原子が当該基とキノン環とを連結しているような類似の炭化水素がある。

30

【0026】

これらキノンの例としては、1, 2-及び 1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジフェニル-1, 4-ベンゾキノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジフェノキノン、2, 2'-及び 4, 4'-ジフェノキノン、1, 2-, 1, 4-及び 2, 6-ナフトキノン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-2, 5-シクロヘキサジエン-1, 4-ジオン (クロラニル)、2-クロロ-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジメチルベンゾキノン、などがある。

40

【0027】

相溶化剤として適したオルガノシラン化合物 (e) は、分子内に、(1) 酸素結合を介して炭素に結合している 1 以上のケイ素原子、及び (2) 1 以上の炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合及び/又はアミン基又はメルカプト基から選択される官能基 (ただし、この官能基はケイ素原子に直接結合してはいない) を有することを特徴とする。

【0028】

かかる化合物で、 $C-O-Si$ 成分は一般にケイ素原子に直接結合したアルコキシ又はアセトキシ基として存在しており、このアルコキシ又はアセトキシ基は一般に炭素原子数約

50

15未満であり、ヘテロ原子（例えば、酸素）を含有していてもよい。さらに化合物中に2以上のケイ素原子が存在していてもよく、かかる複数のケイ素原子が存在する場合それらは酸素原子（例えば、シロキサン）、ケイ素-ケイ素結合、又は二価有機基（例えば、メチレン又はフェニレン）、などを介して結合している。

【0029】

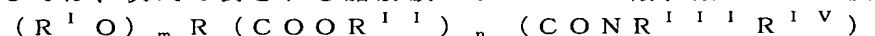
適切なオルガノシラン化合物の例としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3-シクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、1,3-ジビニルテトラエトキシシラン、ビニルトリス-(2-メトキシエトキシ)シラン、5-ビシクロヘプテニルトリエトキシシラン、及びγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランがある。

【0030】

相溶化剤として使用できる多官能性化合物(f)には3種類のタイプがある。第一のタイプのものには、炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と1以上のカルボン酸、無水物、アミド、エステル、イミド、アミノ、エポキシ、オルトエステル又はヒドロキシ基とを有する分子がある。かかる多官能性化合物の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸グリシジル、イタコン酸、アコニット酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、ジアミンと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などとの反応で得られる生成物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸アミド、不飽和ジカルボン酸（例えば、アクリル酸、ブテン酸、メタクリル酸、ペンテン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、リノール酸、など）、上記不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド又は無水物、不飽和アルコール（例えば、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、4-ペンテン-1-オール、1,4-ヘキサジエン-3-オール、3-ブテン-1,4-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール並びに式 $C_nH_{2n-1}OH$ 、 $C_nH_{2n-3}OH$ 、 $C_nH_{2n-5}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 及び $C_nH_{2n-9}OH$ （式中、nは約30以下の正の整数である）のアルコール）、上記不飽和アルコールの-OH基（1以上）を-NH₂基で置換して得られる不飽和アミン、官能化ジエンポリマー及びコポリマー、などがある。これらのうち、マレイン酸、フマル酸及び無水マレイン酸が好ましい。

【0031】

本発明で使用するのに適した多官能性相溶化剤化合物の第二のグループは、式(OG)（式中、Gは水素又はアルキル、アリール、アシル若しくはカルボニルジオキシ基である）で表される基と、カルボン酸、酸ハロゲン化物、無水物、酸ハロゲン化物無水物、エステル、オルトエステル、アミド、イミド、アミノ及びこれらの各種塩から選択される同一でも異なってもよい2以上の基とを有することを特徴とする。このグループの典型例としては、次式で表される脂肪族ポリカルボン酸、酸エステル及び酸アミドがある。



式中、Rは炭素原子数2~20、好ましくは2~10の直鎖又は枝分れ飽和脂肪族炭化水素であり、R^Iは水素又は炭素原子数1~10、好ましくは1~6、最も好ましくは1~4のアルキル、アリール、アシル若しくはカルボニルジオキシ基であり、R^{I'}は各々独立に水素又は炭素原子数1~約20、好ましくは1~約10のアルキル若しくはアリール基であり、R^{I''}及びR^{IV}は各々独立に水素又は炭素原子数1~約10、好ましくは1~約6、さらに好ましくは1~約4のアルキル若しくはアリール基であり、mは1に等しく、(n+s)は2以上、好ましくは2又は3であり、n及びsは各々ゼロ以上であり、(OR^I)はカルボニル基に対してα又はβであり、2以上のカルボニル基は2~6個の炭素原子によって隔てられている。R^I、R^{I'}、R^{I''}及びR^{IV}は、これら置換基が炭素原子数6未満のときアリールとはなり得ない。

【0032】

この第二のグループの例としては、例えば無水及び水和酸のような各種市販形態のものを含めてクエン酸、リンゴ酸、アガリシン酸などがある。有用なエステルの代表例としては、例えば、クエン酸アセチル及びクエン酸モノ-及び/又はジステアリルなどがある。適切なアミドとしては、例えば、N,N-ジエチルクエン酸アミド、N-フェニルクエン酸

10

20

30

40

50

アミド、N-ドデシルクエン酸アミド、N,N-ジドデシルクエン酸アミド及びN-ドデシルリンゴ酸がある。特に好ましい誘導体は、アミンとの塩を始めとする塩、並びに好ましくはアルカリ及びアルカリ土類金属塩である。塩の例としては、リンゴ酸カルシウム、クエン酸カルシウム、リンゴ酸カリウム及びクエン酸カリウムがある。

【0033】

多官能性相溶化剤化合物の第三のグループは、分子内に、(1) 酸ハロゲン化物基、最も好ましくは酸塩化物基と、(2) 1以上のカルボン酸、無水物、エステル、エポキシ、オルトエステル又はアミド基、好ましくはカルボン酸又は無水物基とを有することを特徴とする。このグループに入る相溶化剤の例としては、トリメリト酸無水物酸塩化物、クロロホルミルコハク酸無水物、クロロホルミルコハク酸、クロロホルミルグルタル酸無水物、クロロホルミルグルタル酸、クロロアセチルコハク酸無水物、クロロアセチルコハク酸、トリメリト酸塩化物及びクロロアセチルグルタル酸がある。これらのうちで、トリメリト酸無水物酸塩化物が好ましい。さらに、このグループの相溶化剤はポリ(アリーレンエーテル)の少なくとも一部と予め反応させることによって、相溶化剤をポリ(アリーレンエーテル)官能化化合物とするのが特に好ましい。

【0034】

以上の相溶化剤は米国特許第4315086号、同第4600741号、同第4642358号、同第4826933号、同第4927894号、同第4980424号、同第5041504号及び同第5115042号にさらに詳細に記載されている。

【0035】

上記相溶化剤は単独又は様々な組合せで使用できる。また、これらはメルトブレンドに直接加えてもよいし、ポリ(アリーレンエーテル)及びポリアミドのいずれか若しくは両方と、さらには他の樹脂状材料と予め反応させてもよい。上記の相溶化剤の多く、特に多官能性化合物の場合、相溶化剤の少なくとも一部を溶融状態又は適切な溶媒中の溶液状態でポリ(アリーレンエーテル)の全部又は一部と予め反応させたときに、相溶性がさらに一層改善される。かかる予備的反応では、相溶化剤がポリマーと反応し、その結果ポリ(アリーレンエーテル)を官能化すると考えられる。例えば、ポリ(アリーレンエーテル)を無水マレイン酸と予め反応させて無水物官能化ポリ(アリーレンエーテル)を形成することができ、この無水物官能化ポリ(アリーレンエーテル)は非官能化ポリ(アリーレンエーテル)と比較して改善されたポリアミドとの相溶性をもっている。

【0036】

相溶化剤を用いる場合、その使用量は選択された特定の相溶化剤及び添加される特定のポリマー系に依存する。かかる量は当業者が容易に決定し得る。相溶化剤がマレイン酸、無水マレイン酸、クエン酸又はフマル酸である好ましい実施形態の場合、適切な量は組成物全体の重量を基準にして約0.01～約10重量%、好ましくは約0.1～約3重量%、さらに好ましくは約0.3～約1.5重量%である。

【0037】

本発明の組成物中にはその他公知のいかなる相溶化系も使用することが可能である。その他の系は、例えば米国特許第4866114号に記載されている。

【0038】

本明細書中で使用するポリエステルアイオノマーという用語は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体、ジオール又はそのエステル形成性誘導体、及びイオン性スルホネート基を含むエステル形成性化合物の重縮合反応生成物をいう。

【0039】

ポリエステルアイオノマーは次式で表される一価及び/又は二価アリールカルボキシルホン酸塩単位を含み得る。

【0040】

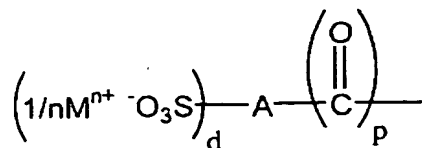
【化5】

10

20

30

40



【0041】

式中、 $p = 1 \sim 3$ 、 $d = 1 \sim 3$ 、 $p + d = 2 \sim 6$ であり、 M は金属であり、 $n = 1 \sim 5$ であり、 A は1以上の芳香環を含有するアリール基、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル、ターフェニル、オキシジフェニル、スルホニルジフェニル又はアルキルジフェニルであり、スルホネート置換基は直接アリール環に結合している。これらの基はカルボン酸エステル結合を介してポリエステル中に組み込まれている。これらアリール基は1以上のスルホネート置換基を含有していることがあり($d = 1 \sim 3$)、1以上のカルボン酸結合を有し得る($p = 1 \sim 3$)。一つのスルホネート置換基($d = 1$)と二つのカルボン酸結合($p = 2$)を有する基が好ましい。

10

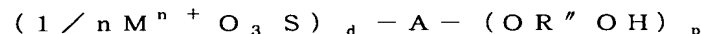
【0042】

好ましい金属はアルカリ又はアルカリ土類金属であり、 $n = 1 \sim 2$ である。亜鉛及びスズも好ましい金属である。

【0043】

また、ポリエステルアイオノマーは次式で表されるスルホン酸塩単位を含んでいてもよい。

20



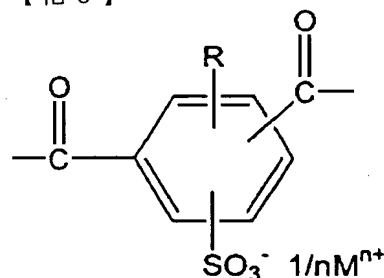
式中、 p 、 d 、 M 、 n 及び A は上記で定義した通りであり、 R'' は二価アルキレン又はアルキレンオキシ基、例えば $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、などである。

【0044】

好ましいポリエステルアイオノマーは次式で表される二価アイオノマー単位を含む。

【0045】

【化6】



30

【0046】

式中、 R は水素、ハロゲン、炭素原子数1～約20のアルキル又は炭素原子数1～約20のアリールであり、 M は金属であり、 $n = 1 \sim 5$ である。

40

【0047】

金属スルホネートポリエステルコポリマー中に組み込むことができる典型的なスルホネート置換基は次のカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体から誘導し得る。即ち、ナトリウム5-スルホイソフタル酸、カリウムスルホテレフタル酸、ナトリウムスルホナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸カルシウム、4,4'-ジ(カルボメトキシ)ビフェニルスルホン酸カリウム、3,5-ジ(カルボメトキシ)ベンゼンスルホン酸リチウム、 p -カルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、5-カルボメトキシ-1,3-ジスルホン酸ジカリウム、ソジオ4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、4-リチオスルホフェニル-3,5-ジカルボキシベンゼンスルホネート、6-ソジオスルホ-2-ナフチル-3,5-ジカルボメトキシベンゼンスルホネート、及び5-[4-(ソ

50

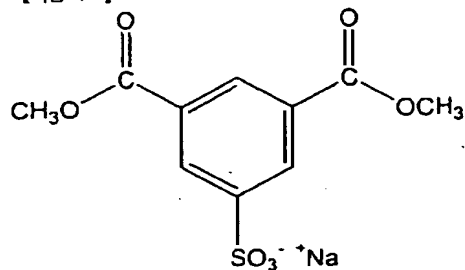
ジオスルホ) フェノキシ] イソフタル酸ジメチルである。

【0048】

他の適切なスルホネートカルボン酸とそのエステル形成性誘導体が米国特許第3018272号及び同第3546008号(援用によって本明細書の内容の一部をなす)に記載されている。好ましいスルホネートポリエステルとしては、次式の3, 5-ジカルボメトキシベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0049】

【化7】



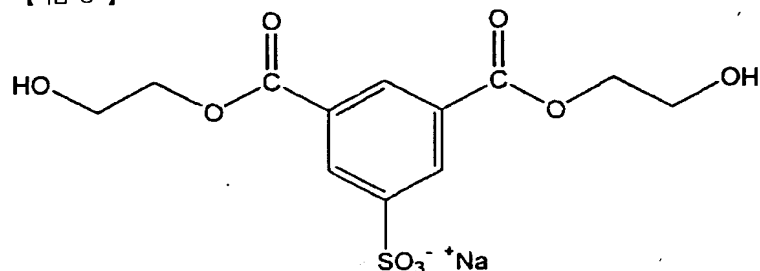
10

【0050】

次式の5-スルホイソフタル酸ナトリウムのビス(エチレングリコール)エステル

【0051】

【化8】



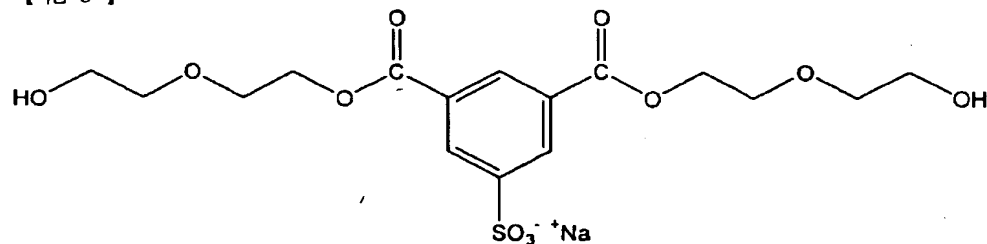
20

【0052】

又は次式の5-スルホイソフタル酸ナトリウムのビス(ジエチレングリコール)エステル

【0053】

【化9】



40

【0054】

から誘導されるものがある。

【0055】

典型的なジオール反応体は直鎖、枝分れ又は環式脂肪族アルカンジオールを始めとする脂肪族ジオールであり、炭素原子数は2~12でよい。かかるジオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、即ち1, 2-及び1, 3-プロピレングリコール、ブタンジオール、即ち1, 2-, 1, 3-及び1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-及び2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-及び1, 5-ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジメ

50

タノールデカリン、ジメタノールビスシクロオクタン、1, 4-シクロヘキサンジメタノール特にそのシスー及びトランスー異性体、トリエチレングリコール、1, 10-デカンジオール、並びに以上のものの任意の混合物がある。好ましい環式脂肪族ジオールは1, 4-シクロヘキサンジメタノール又はその化学等価体である。ジオール成分として環式脂肪族ジオールを使用する場合、シスー及びトランスー異性体の混合物を使用することができ、トランス異性体含量を70%以上とするのが好ましい。ジオールの化学等価体としては、ジアルキルエステル、ジアリールエステルなどのようなエステルがある。

【0056】

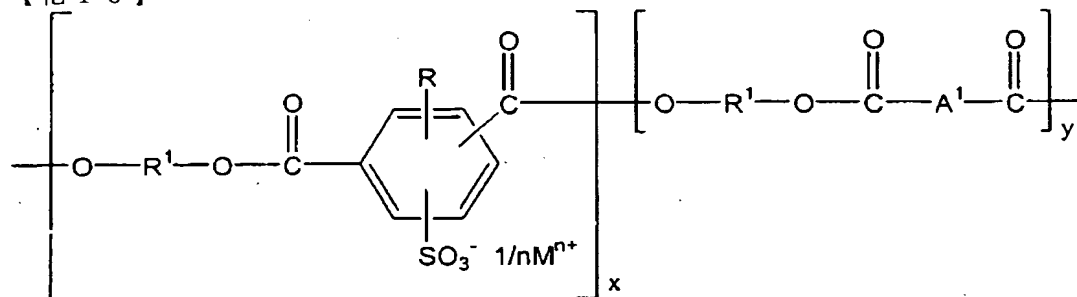
芳香族ジカルボン酸反応体の例は、イソフタル酸若しくはテレフタル酸、1, 2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ビス安息香酸及びこれらの混合物である。これらの酸はすべて1以上の芳香核を含有している。縮合環を含有する酸、例えば1, 4-, 1, 5-又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸も存在し得る。好ましいジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸又はこれらの混合物がある。

【0057】

極めて好ましいポリエステルアイオノマーは次式の繰返し単位を含む。

【0058】

【化10】



【0059】

式中、Rは水素、ハロゲン、炭素原子数1～約20のアルキル又は炭素原子数1～約20のアリールであり、Mは金属であり、n=1～5であり、R¹は炭素原子数1～約12のアルキレン基であり、A¹は1, 2-フェニレン、1, 3-フェニレン又は1, 4-フェニレン基であり、スルホネート置換単位のモル分率xはx及びyの合計の約0.1～約50%であり、約0.2～約20モル%が好ましく、約0.5～約10モル%がさらに好ましく、約1～約5モル%がさらに一層好ましい。Rは水素であるのが好ましい。R¹は炭素原子数1～約6のアルキレンであるのが好ましく、R¹がエチレン又はブチレンであるとさらに好ましい。Mはアルカリ又はアルカリ土類金属が好ましく、ナトリウム又はカリウムがさらに好ましい。

【0060】

極めて好ましいアイオノマーポリエステルとしては、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)アイオノマー、及びポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)(PBT)アイオノマー、及びポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート)(PPT)アイオノマーがある。

【0061】

また、本発明では、以上のポリエステルアイオノマーが少量、例えば約0.5～約15重量%の脂肪族酸及び/又は脂肪族ポリオールから誘導された単位を含んでコポリエステルを形成しているものも考えられる。脂肪族ポリオールとしては、ポリ(エチレングリコール)やポリ(ブチレングリコール)のようなグリコールがある。かかるポリエステルは、例えば米国特許第2465319号及び同第3047539号の教示に従って製造し得る。

【0062】

10

20

30

40

50

好ましいポリ（１，４－ブチレンテレフタレート）アイオノマー樹脂は、７０モル％以上、好ましくは９０モル％以上のテトラメチレングリコールからなるグリコール成分及び約１～約１０モル％の５－ナトリウムスルホ－１，３－フェニレンジカルボン酸ジメチルからなる酸成分を含むアイオノマー成分、並びに７０モル％以上、好ましくは９０モル％以上のテレフタル酸及びそのポリエステル形成性誘導体を重合することによって得られるものである。

【００６３】

グリコール成分は、エチレングリコール、トリメチレングリコール、２－メチル－１，３－プロパングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はネオペンチレングリコールのような他のグリコールを３０モル％以下含むのが好ましく、２０モル％以下含むのがさらに好ましい。

10

【００６４】

酸成分は、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェノキシエタンジカルボン酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、セバシン酸、アジピン酸及びこれらのポリエステル形成性誘導体のような他の酸を３０モル％含むのが好ましく、２０モル％以下含むのがさらに好ましい。

【００６５】

また、枝分れ剤、例えば、３以上のヒドロキシル基を有するグリコール、又は３以上のカルボン酸基を有する芳香族カルボン酸を含む枝分れポリエステルアイオノマーを使用することも可能である。さらに、組成物の最終用途に応じて、様々な濃度の酸及びヒドロキシル末端基をポリエステル上に有するのが望ましいことがある。

20

【００６６】

幾つかの場合は、酸反応性化学種を使用することによって酸末端基の数を、通例約３０マイクロ当量／グラム未満に低下させることが望ましい。その他の場合は、ポリエステルが比較的高いカルボン酸末端基濃度を有するのが望ましい。

【００６７】

好ましいポリエステルアイオノマーは、約２５０℃以上、好ましくは約２７５℃以上、さらに好ましくは約３００℃以上のコンパウンディング温度に耐えるだけ十分な熱安定性を有する。

30

【００６８】

ポリエステルアイオノマーと非スルホン酸塩ポリエステルとのブレンドもポリエステルアイオノマー組成物として使用し得る。例えば、スルホン酸塩ＰＢＴと未変性ＰＢＴ樹脂のブレンドを使用してもよい。好ましい非スルホン酸塩ポリエステルはアルキレンテレフタレートポリエステルである。スルホン酸塩ポリエステルは非スルホン酸塩ポリエステルの量以上の量で存在するのが好ましい。

【００６９】

ポリエステルアイオノマーの有用な量は約０．０１～約１５重量％であり、約１～約１０重量％が好ましく、約２～約８重量％が特に好ましい。ここで、重量％は組成物の総重量を基準にしている。

40

【００７０】

本発明の組成物は場合によって耐衝撃性改良剤を含む。ポリ（アリーレンエーテル）、ポリアミド、又はポリ（アリーレンエーテル）とポリアミドの組合せを含む組成物に対して一般に使用されるいかなる耐衝撃性改良剤も使用し得る。特に適しているのはいわゆるブロックコポリマー、例えば、Ａ－Ｂ－Ａトリブロックコポリマー及びＡ－Ｂジブロックコポリマーである。使用できるＡ－Ｂ及びＡ－Ｂ－Ａ型ブロックコポリマーゴム添加剤は、通例スチレンブロックである１又は２個のアルケニル芳香族ブロックと、ゴムブロック、例えば部分的に水素化されていてもよいブタジエンブロックとからなる熱可塑性ゴムである。これらのトリブロックコポリマー及びジブロックコポリマーの混合物は特に有用である。好ましい実施形態では、ポリ（アリーレンエーテル）相が５０％以上、好ましくは７

50

5%以上、さらに好ましくは90%以上のブロックコポリマーを含む。

【0071】

適切なA-B及びA-B-A型ブロックコポリマーは、例えば、米国特許第3078254号、同第3402159号、同第3297793号、同第3265765号及び同第3594452号並びに英国特許第1264741号に開示されている。A-B及びA-B-A型ブロックコポリマーの典型的な例としては、ポリスチレン-ポリブタジエン、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)、ポリスチレン-ポリイソブレン、ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン、ポリ(α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(α-メチルスチレン)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブタジエン)-ポリスチレン、及びこれらの選択的に水素化されたものなどがある。現在のところ、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)及びポリスチレン-ポリ(エチレン-ブタジエン)-ポリスチレンが好ましい。上記ブロックコポリマーの混合物も有用である。かかるA-B及びA-B-A型ブロックコポリマーは幾つかの供給元から市販されており、例えば、Phillips PetroleumのSOLPRENE(登録商標)、Shell Chemical Co.のKRATON(登録商標)、DexcoのVECTOR(登録商標)、及びKurarayのSEPTON(登録商標)がある。

10

【0072】

その他の有用な耐衝撃性改良剤としては、官能化エラストマー性ポリオレフィン、例えば、無水物、エポキシ、オキサゾリン、オルトエステルなどのような官能基を含むエラストマー性ポリオレフィンなどがある。このエラストマー性ポリオレフィンの必須の構造単位はエチレン並びにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンのような1種類以上のC₃-₈1-オレフィンから誘導される。エチレンとC₃-₈1-オレフィンの割合は、これらが当該ポリマーの主要部分を構成するのであれば特に重要ではない。官能化エラストマー性ポリオレフィンの一例は官能化エチレン-プロピレンゴム又は官能化エチレン-プロピレン-ジエンエラストマーである。ジエン部分は、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン又はジシクロペンタジエンのような1種類以上の非共役ジエンである。これらのエラストマー性ポリオレフィンは当技術分野でEPR及びEPDMエラストマーとして知られており、1998年4月22日に出願された米国特許出願番号第09/064270号及び1999年5月7日に出願された米国特許出願番号第09/307194号にさらに詳細に記載されている。好ましい実施形態では、熱可塑性組成物のポリアミド相が50%以上、好ましくは75%以上、さらに好ましくは90%以上の官能化エラストマー性ポリオレフィンを含む。

20

30

【0073】

耐衝撃性改良剤の有用な量は約20重量%以下であり、約1~約15重量%が好ましく、約5~約12重量%が特に好ましい。ここで、重量%は組成物の総重量を基準にしている。上記耐衝撃性改良剤の様々な混合物も有用である。

【0074】

場合により、本発明の組成物は導電性充填材を含む。この導電性充填材は、成形した組成物の導電性を高めるいかなる充填材でもよい。適切な導電性充填材は繊維状、ディスク状、球状又は非晶質でよく、例えば、導電性カーボンブラック、導電性カーボンファイバー、例えばミルドファイバー、導電性気相成長法カーボンファイバー、及びこれらの各種混合物がある。使用し得るその他の導電性充填材は金属被覆カーボンファイバー、金属繊維、金属ディスク、金属粒子、金属被覆ディスク状充填材、例えば金属被覆タルク、雲母及びカオリン、などである。好ましい導電性充填材としては、カーボンファイバー、特に約3.5~約500ナノメートルの直径を有するグラファイト又は部分的にグラファイトの気相成長法カーボンファイバーがある。代表的なカーボンファイバーは、例えば、Tibbetsらの米国特許第4565684号及び同第5024818号、Arakawaの米国特許第4572813号、Tennentの米国特許第4663230号及び同第

40

50

5165909号、Komatsuらの米国特許第4816289号、Arakawaらの米国特許第4876078号、Tennentらの米国特許第5589152号、並びにNahassらの米国特許第5591382号に記載されている気相成長法カーボンファイバーである。この導電性添加剤は熔融加工段階中に直接相溶化したブレンド中に加えることができ、また好ましくは導電性添加剤はポリ(アリーレンエーテル)樹脂又はポリアミド樹脂中に予め分散させることができる。導電性添加剤を予めポリアミド相中に分散させて、最終的に連続相となる樹脂に混合した導電性添加剤のコンセントレートとするのが好ましい。導電性物質は主としてポリアミド相と共に存在するのが好ましい。というのは、少量の導電性添加剤で高い導電性を達成し得るからである。また、樹脂組成物を製造する際に2以上の導電性添加剤コンセントレートを使用することも可能である。好ましい実施形態では、カーボンファイバーを、ポリアミドに混合していわゆるマスターバッチとして組成物に導入する。このマスターバッチは約1～約40重量%のカーボンファイバーを含んでいてよく、残りがポリアミドである。導電性充填材の適切な量は、成形した組成物の体積固有抵抗率を約 10^5 オームセンチメートル未満、好ましくは約 10^4 オームセンチメートル未満、さらに好ましくは約 10^3 ～約 10^4 オームセンチメートルに低下させる量である。

【0075】

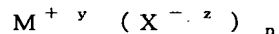
本発明の組成物は、既に述べた望ましい性質を妨害しないが他の有利な性質を高める追加の成分、例えば、酸化防止剤、滑剤、離型材、着色剤、核剤、及び紫外線(UV)安定剤を含んでいてもよい。

【0076】

適切な酸化防止剤としては、オルガノホスファイト、例えばトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリールジホスファイト、及びジステアリルペンタエリトリールジホスファイト、アルキル化モノフェノール、ポリフェノール及びポリフェノールとジエンのアルキル化反応生成物、例えばテトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタン、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメートオクタデシル、2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト、p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物、アルキル化ヒドロキノン、ヒドロキシル化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、ベンジル化合物、 β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と一価又は多価アルコールのエステル、及び β -(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロピオン酸と一価又は多価アルコールのエステル、及びチオアルキル又はチオアリール化合物のエステル、例えばジステアリルチオプロピオネート、及びジラウリルチオプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネートがある。

【0077】

本発明の組成物には金属塩を使用するのが望ましいことが多い。かかる塩は、van der Meer Meerらの米国特許第4857575号に例示されているように一般に当技術分野で公知であり、次の一般式で表すことができる。



式中、Mは銅、ニッケル、スズ、セリウムなどのような金属イオンを表し、Xは負に帯電したイオン、好ましくはCl、Br、F、Iのようなハロゲンイオン、又はステアリン酸イオン若しくは酢酸イオンのようなカルボン酸イオンを表し、nは1～約6の整数を表し、yは金属イオンの正のイオン荷電を表す整数であり、一方zはXの負のイオン荷電を表す整数である。

【0078】

本発明で使用するのに適した金属塩には、CuCl₂、CuI、酢酸銅及びステアリン酸セリウムがあり、これらはすべて様々な供給元から市販されている。これらのうちではCuIが好ましく、追加のハロゲン源、例えばKIと組み合わせて使用されることが多い。

10

20

30

40

50

CuIは市販されているものから得てもよいし、又は銅金属とHIの反応で塩を沈殿及び単離して製造してもよい。

【0079】

この金属ハロゲン化物塩は有効な安定化を得るのに必要な量で使用する。通常、PPE-ポリアミドベース樹脂の100重量部に対して0.001重量部の金属ハロゲン化物が必要である。PPE-ポリアミド樹脂100部に対して約0.5部を超える金属ハロゲン化物は通例、かかるレベルでの使用を正当化するのに十分な追加の利益をもたらさない。本発明のPPE-ポリアミドブレンドの安定化には200ppmという低レベルの金属塩が有効であることが判明している。また、KIのようなハロゲン化物源の存在下でステアリン酸セリウムのような金属カルボン酸塩を使用することによってその場で金属ハロゲン化

10

【0080】

本発明の組成物を製造するには、通常、均質なブレンドを形成する条件下で成分を単にブレンドする。かかる条件は、単軸式若しくは二軸式の押出機又は成分に剪断力をかけることができる類似の混合装置で混合することを含むことが多い。

【0081】

すべての成分を最初に加工系に加えてもよい。或いは、ある種の添加剤を1種類以上の主要成分、好ましくはポリ(アリーレンエーテル)、耐衝撃性改良剤及びポリアミドと予めコンパウンディングしてもよい。ポリアミド添加の下流でポリエステルアイオノマーを加えると幾つかの物理的性質が改善されるようである。例えば、ポリエステルアイオノマーは、押出機の第一の供給口(ここで、ポリ(アリーレンエーテル)、相溶化剤、場合によっては耐衝撃性改良剤、及び場合によってはポリアミドの一部を加える)及び押出機の第二の供給口(ここで、ポリアミドの全部又は残りを加える)の下流で押出機の第三の供給口に加えるとよい。また、ポリエステルアイオノマーは、射出成形の直前にいわゆるペレットブレンドとして加えてもよい。この加工処理では別個の押出機を使用してもよいが、本組成物はその長さに沿って各種成分の添加を受容する複数の供給口を有する単一の押出機を使用して製造するのが好ましい。押出機内の1以上のベント口を介して真空又は大気圧脱気をメルトに施して組成物中の揮発性不純物を除去するのが有利であることが多い。当業者であれば、余分な追加の実験をすることなく、ブレンド時間及び温度並びに成分添加を調節し得るであろう。

20

30

【0082】

本発明のブレンドは、射出成形、ブロー成形、シート、フィルム又は異形材の押出、圧縮成形、などによって加工し得る。また、例えば、電気コネクタ、電気デバイス、コンピューター、建築及び建設、屋外備品、トラック及び自動車に使用する各種物品を形成することもできる。

【0083】

【実施例】

以下の非限定実施例により本発明をさらに例示する。

【0084】

材料

ポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)はGE Plasticsから入手し、約44000の重量平均分子量(Mw)及び23℃のクロロホルム中で測定して約0.4デシリットル/グラム(dl/g)の固有粘度を有していた。

40

【0085】

ナイロン-6,6はRhodiaから24 FE 1として入手し、69000の重量平均分子量(Mw)及び126ml/gのISO 307粘度数(Vz)を有していた。

【0086】

ポリ(エチレンテレフタレート)アイオノマー(PET-I)はDuPontからCRYSTAR(登録商標)の商標の下でCRYSTAR(登録商標)Merge 3918及びMerge 1908として入手した。これらの材料はそれぞれ1.72モル%及び2

50

0モル%の5-スルホイソフタル酸ナトリウム単位を含有している。ここで、モル%はテレフタレート単位とスルホイソフタレート単位の合計を基準とする。また、Merge 3918及びMerge 1908はそれぞれ0.03重量%及び0.29重量%の二酸化チタンを含有している。いずれの材料も融点が255℃であった。

【0087】

ポリ(ブチレンテレフタレート)アイオノマー(PBT-I)はテレフタル酸ジメチル(DMT)、ジメチル-5-スルホイソフタル酸ナトリウム(DMSIP)及び1,4-ブタンジオール(BDO)のコポリマーである。これらの材料の合成は1999年2月17日に出版された米国特許出願第09/251507号に記載されている。これらの実験で用いたPBT-アイオノマー樹脂組成物はイソフタレート及びテレフタレートモノマーの合計モル数を基準にして3モル%(PBT-I 3%)、1モル%(PBT-I 1%)又は0.5モル%(PBT-I 0.5%)のスルホン酸ナトリウム-置換モノマーを含有している。

【0088】

ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレンブロックコポリマー(SEBS)はShell Nederland BVからKRATON(登録商標)G1651Eとして入手し、Mwが267500であった。ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)ブロックコポリマー(SEP)はShell Nederland BVからKRATON(登録商標)G1701Eとして入手し、Mwが152400であった。

【0089】

クエン酸はJungbunzlauer BVから入手した。フマル酸はLonza Benelux BVから入手した。ヨウ化カリウムはGE Plasticsから入手し、水中50重量%の溶液として用いた。ヨウ化第一銅(CuI)はDSM Adenoから入手した。ヒンダードフェノール系酸化防止剤はCiba GeigyからIRGANOX(登録商標)107.6として入手した。

【0090】

気相成長法カーボンファイバーはHyperion Catalysis Internationalから入手し、Nahassらの米国特許第5591382号に従って調製した。この繊維の平均直径は約15ナノメートルであった。これらカーボンファイバーはナイロン-6, 6中20重量%のマスタバッチとして用いた。

【0091】

実施例1

この実施例では、PETアイオノマーを含んでおり、PETアイオノマーの種類、PETアイオノマーの量(ナイロン-6, 6の量と区別されない)、及びPETアイオノマーの添加点を変化させた組成物の処方及び試験について記載する。アイソットノッチ付き衝撃強さはISO 180に従って23℃で測定した。ピカットB軟化温度はISO 306に従って測定した。吸湿性試験は、ディスク状試料に対して、様々な時間にわたり、3組の条件、即ち23℃/相対湿度50%、23℃/相対湿度100%、及び80℃/相対湿度100%で行った。最初に秤量する前にすべての試料を120℃の真空オーブンで4時間乾燥した。吸湿試験の結果は80℃、相対湿度100%で69時間のものである。

【0092】

組成及び試験結果を表1に示す。この結果は、アイソットノッチ付き衝撃強さがアイオノマー9.76重量%のときよりもアイオノマー4.88重量%のときの方が高いことを示している(処方2対3、4対5、6対7、8対9参照)。また、アイオノマーの下流での添加と比べて、アイオノマーを(成形直前に)ペレットブレンドとして添加するとアイソットノッチ付き衝撃強さが高くなることも明らかである(処方4対2、5対3、8対6、9対7参照)。すべての実験試料2~9は対照処方1よりも低い吸水性を示す。各実験処方はある目的には適しているが、特性の最良のバランスは(成形直前に)ペレットブレンドとして加えた4.88重量%のアイオノマーを含む試料4及び8で観察された。

【0093】

【表 1】

表1

	対照	実験処方								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
組成(重量%)										
PPO® 803	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
クエン酸	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KI (水中50%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cul	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Merge 3918 (1.72 mol%)	--	4.88	9.76	4.88	9.76	--	--	--	--	--
Merge 1908 (2 mol %)	--	--	--	--	--	4.88	9.76	4.88	9.76	9.76
アイオノマー添加点	--	DDS**	DDS	PB*	PB	DDS	DDS	PB	PB	PB
ナイロン-6,6	44	39.12	34.24	39.12	34.24	39.12	34.24	39.12	34.24	34.24
PA中20%CF	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
性質										
アイソットノッチ付き衝撃 (kJ/m ²)	22.1	8.1	5.2	18.4	15.2	15.5	9.1	19.7	14	
ピカットB (°C)	199.8	196.5	192.1	199.5	194.3	195.5	192.9	195.7	190.6	
吸湿性 (80°C /100%RHで69時間 後の増量%)	3.56	--	--	3.36	3.18	3.38	3.10	3.41	3.21	

*PB=ペレットブレンド

**DDS=下流

*PB=ベレットブレンド

**DDS=下流

表1

【 0 0 9 4 】

実施例 2

この実施例では、PBTアイオノマーを含んでおり、PBTアイオノマーの種類（即ちイオン性モノマーのモル分率）、PBTアイオノマーの量、及び相溶化剤の種類（クエン酸対フマル酸）を変化させた組成物の処方及び試験について記載する。すべての場合、PB

10

20

30

40

50

Tアイオノマーはペレットブレンドとして加えた。

【0095】

アイオノマーの量（組成物全体の0、5又は10重量%）、アイオノマー中のスルホン化モノマーのモル分率（0、5、1又は3モル%）、及び非ポリマー性相溶化剤（クエン酸又はフマル酸）を変えて10の処方10～19を調製した。実施例1に記載したようにして、アイゾットノッチ付き衝撃強さ、ピカットB軟化温度及び吸水性を測定した。吸湿試験の結果は80℃、100%相対湿度で24時間のものである。組成及び試験結果を表2に示す。

【0096】

これらの結果は、アイゾットノッチ付き衝撃強さがアイオノマーのスルホン化モノマー含量の影響を受けないことを示している（処方11対14対17、12対15対18、13対16対19）。またこれらの結果は、高レベルのアイオノマーがアイゾットノッチ付き衝撃強さを多少低下させたこと（11対13、14対16、17対19）、及びアイゾットノッチ付き衝撃強さがフマル酸相溶化剤でクエン酸相溶化剤よりも多少高いこと（11対12、14対15、17対18）も示している。高めのアイオノマーレベルは一般に低めのピカットB温度を伴い（11対13、14対16、17対19）、アイオノマー4、88%の試料はすべて優れたピカットB温度を示した。これらの結果を実施例1の結果と比較すると、PBTアイオノマー試験では、試験したPETアイオノマーよりも高いピカットB温度が可能であることが分かる。これは、PETアイオノマーの方が高い融解温度をもっていることから考えて、予想外のことであった。ピカットB温度が、試験したPETアイオノマーに少量の二酸化チタンが存在したことによって悪影響を受けたかどうかは明らかではない。

【0097】

【表2】

表2

	対照	実験処方								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
組成 (重量%)										
PPO® 803	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
クエン酸	0.65	0.65	--	0.65	0.65	--	0.65	0.65	--	0.65
フマル酸	--	--	0.65	--	--	0.65	--	--	0.65	--
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KI (水中50%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CuI	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ナイロン-6,6	44	39.12	39.12	34.24	39.12	39.12	34.24	39.12	39.12	34.24
PA中20%CF	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PBTi-0.5%	--	4.88	4.88	9.76	--	--	--	--	--	--
PBTi-1%	--	--	--	--	4.88	4.88	9.76	--	--	--
PBTi-3%	--	--	--	--	--	--	--	4.88	4.88	9.76
性質										
アイゾットノッチ付き衝撃 kJ/m ²	23.1	19.7	20.2	14.1	19.4	20	13.6	18.5	20.7	12.9
ピカットB (°C)	198.9	198.8	196.5	193.7	196.9	198.2	195.2	196.6	196.8	193.9
吸湿性 (80°C/100%RHで24時間後の増量%)	2.98	2.73	2.80	2.47	2.46	2.49	2.29	2.53	2.54	2.38

【0098】

実施例3

この実施例では、基準組成物、並びにPBTアイオノマー濃度、ナイロン-6,6濃度、

カーボンファイバー濃度、PBTアイオノマーの種類（イオン性モノマー 0.5 モル%又は 1.0 モル%）、及び相溶化剤の種類（クエン酸又はフマル酸）を変化させた 15 の実験組成物の処方及び試験について記載する。ナイロン-6, 6 及びカーボンファイバー／ナイロン-6, 6 ブレンドを下流で加え、PBTアイオノマーを成形前にペレットブレンドとして加えた以外は、すべての成分を押出機のスロートで加えた。実施例 1 に記載したようにしてアイゾットノッチ付き衝撃強さ及びビカット B 軟化温度を測定した。体積固有抵抗率は以下のようにして測定した。成形した引張試験片（MPT S 型、ISO 3167）の端部を脆性破壊させて長さ約 75 mm で断面積 10 mm × 4 mm の試験片とした。二つの破壊面を導電性銀塗料で塗装し、塗料が乾燥したら試験片の長さ方向の抵抗率を通常のマルチメーターで測定した。体積抵抗率 ρ は次式に従って計算した。

$$\rho [\text{オーム} \cdot \text{cm}] = (R_{\text{measured}} [\text{オーム}] \times (\text{破断面積} [\text{cm}^2])) / (\text{長さ} [\text{cm}])$$

式中、 R_{measured} は測定した抵抗率である。試料の導電性は成形条件に感受性であり、同じ組成の試料間で変化が生じることがある。

【0099】

組成及び試験結果を表 3 に示す。組成の関数として特性値を統計解析したところ、アイゾットノッチ付き衝撃及び体積固有抵抗率に対して有意なモデルが得られた（それぞれ、 $R^2 = 0.9837$ 、 R^2 （修正） $= 0.9764$ 及び $R^2 = 0.8966$ 、 R^2 （修正） $= 0.8684$ ）。高めの量のナイロン-6, 6 と低めの量の PBT アイオノマーで高めのアイゾットノッチ付き衝撃値が得られた。一般に、実験処方のアイゾットノッチ付き衝撃性能は極めて良好であり、15 の試料のうち 11 で 16 kJ/m^2 以上という極めて望ましい値が得られた。予想通り高めのカーボンファイバー濃度で低めの抵抗率が得られたが、高めのアイオノマー濃度でも、またフマル酸の代わりにクエン酸を使用しても低めの抵抗率が得られた。高めの濃度のアイオノマーで抵抗率が低下するという結果は実用上重要である。なぜならば、高価なカーボンファイバーを低めの量で用いて所与の所望レベルの抵抗率を達成することができ、処方の全体的コストを低くすることができることを意味しているからである。

【0100】

【表 3】

表3

	対照	実験処方															
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
組成 (重量%)		20															
PPO® 803	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
クエン酸	0.65	--	--	--	--	0.65	0.65	--	0.65	0.65	--	0.65	0.65	--	--	0.65	--
フマル酸	--	0.65	0.65	0.65	0.65	--	--	0.65	--	--	0.65	--	--	0.65	0.65	--	0.65
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KI (水中50%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CuI	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ナイロン-6,6	44	39.8	37.32	38.2	38.2	39.8	38.2	34.64	38.56	35.98	36.64	38.2	34.64	36.64	38.2	36.98	37.32
PA中20%CF	6	4	5	6	6	4	6	6	4.5	5.5	4	6	6	4	6	4.5	5
PBTI-1%	--	5.84	--	--	--	5.84	5.44	9	--	--	9	5.44	9	9	5.44	--	--
PBTI-0.5%	--	--	7.32	5.44	--	--	--	--	6.58	8.16	--	--	--	--	--	8.16	7.32
性質																	
アイソットノッチ付 き衝撃 (kJ/m ²)	22.8	19.4	17.7	19.2	17.4	17.4	17.6	15.4	16.8	14.6	17.5	17.8	14.8	17.2	20.0	15.7	17.8
体積固有抵抗率 (kΩ.cm)	2.8	--	8.8	22.5	12.9	12.9	0.61	8.1	5.8	0.81	--	0.4	0.44	--	46.0	3.5	--

【 0 1 0 1 】

実施例 4

この実施例では、クエン酸、0.5モル%又は1.0モル%のイオン性モノマーを含むPBTアイオノマー、及び低下したレベルのカーボンファイバーを含む追加の組成物の処方

10

20

30

40

50

及び試験について記載する。組成並びにアイゾットノッチ付き衝撃、ビカットB温度及び体積固有抵抗率の結果を表4に示す。これらの結果は、処方36及び37がいずれも優れたバランスの物理的性質と導電性を示しながら、対照処方よりも少ない量のカーボンファイバーを必要とすることを示している。20℃、相対湿度50%での経時吸湿のデータを表5に示す。これらの結果は、実験処方36及び37による吸湿が対照処方20（約1.35重量%増加）よりも低いレベル（約1.15重量%増加）で安定していることを示している。

【0102】

【表4】

表4

	対照	実験処方	
	20	36	37
組成 (重量%)			
PPO® 803	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5
クエン酸	0.65	0.65	0.65
フマル酸	--	--	0.65
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3
KI (水中50%)	0.1	0.1	0.1
Cul	0.01	0.01	0.01
ナイロン-6,6	44	39.92	39.92
PA中20%CF	6	5	5
PBTI-0.5%	--	4.88	--
PBTI-1%	--	--	4.88
性質			
アイゾットノッチ付き衝撃 (kJ/m ²)	22.8	16.9	17.9
ビカットB (°C)	202.4	197.4	196.7
体積固有抵抗率 (kΩ.cm)	2.8	1.6	1.3

【0103】

【表5】

10

20

30

表5

日	吸湿による増量(重量%)		
	対照	実験処方	
	20	36	37
0	0	0	0
1	0.23	0.21	0.21
3	0.39	0.42	0.43
5	0.50	0.52	0.52
7	0.60	0.61	0.61
8	0.64	0.67	0.67
10	0.74	0.73	0.72
12	0.79	0.75	0.74
13	0.84	0.78	0.79
14	0.86	0.82	0.84
15	0.89	0.84	0.85
17	0.95	0.87	0.86
19	1.00	0.90	0.91
21	1.04	0.94	0.94
24	1.14	0.95	0.94
26	1.14	1.02	0.99
27	1.13	1.02	1.00
28	1.13	1.02	1.01
29	1.12	1.03	1.02
31	1.20	1.03	1.02
33	1.30	1.05	1.05
35	1.36	1.08	1.07
38	1.34	1.09	1.10
39	1.30	1.10	1.12
42	1.30	1.15	1.15
43	1.34	1.16	1.15
45	1.31	1.17	1.15
48	1.28	1.21	1.21
52	1.27	1.24	1.27
56	1.23	1.26	1.27
57	1.22	1.25	1.27
59	1.22	1.24	1.26
60	1.24	1.21	1.26
66	1.26	1.18	1.17
74	1.28	1.11	1.1
78	1.32	1.14	1.15

【0104】

吸湿による重量%増加がプラトーに達する時点から一元配置分散分析を計算した。対照処方20の場合、約30日後にプラトーに達し(約1.35重量%の増加)、実験処方36及び37では約50日後にプラトーに達した(約1.15重量%の増加)。以下に概要を示すこの分析は、この差が統計的に有意であることを示している。この差は、低下した吸湿性に起因する改善された寸法安定性の実際の差として現れることが期待される。

【0105】

重量%に対する分散分析

ソース	DF	SS	MS	F	P
PBTI-%	2	0.05432	0.02716	10.62	0.000
誤差	33	0.08440	0.00256		
合計	35	0.13872			

平均に対する個別95%CI

集合標準偏差に基づく

	レベル	N	平均	標準偏差
対照処方20	0.0	16	1.2856	0.0437
実験処方36	0.5	10	1.2000	0.0508
実験処方37	1.0	10	1.2170	0.0602
集合標準偏差=0.0506 1.200 1.240 1.280				

【0106】

実施例5

この実験は、本組成物から成形された物品での向上した塗料付着性を示す。

【0107】

1. 72モル%のスルホン酸ナトリウム-置換イソフタレート基を含有するポリ(エチレンテレフタレート)アイオノマー及び0.5、1.0又は3モル%のスルホン酸ナトリウム-置換イソフタレート基を含有する3種の異なるポリ(ブチレンテレフタレート)アイオノマーを三元成分として調べた。これらのアイオノマーの実験処方に添加した量は1〜4重量%で変化させた。

【0108】

アイゾットノッチ付き衝撃強さ、ピカットB軟化温度及び体積固有抵抗率は前記の手法に従って測定した。引張伸びはISO、306に従って測定した。塗料付着性試験は以下のようにして実施した。直径10cmのディスクに、次の塗料系を吹き付け塗装して、塗料層の厚みを約40〜80マイクロメートルとした。— Sandouville プライマー50062

— Flins ベースコート71432「base Blue de methyl」

— Flins クリアコート81038H

塗装したディスクの中心で、鋭いナイフを用いて塗装面の中央に、塗料層を通過して成形プラスチック層中に達する×印を付けた。次に、スチームジェット(65バール、70℃)を10cmの距離から×印の中心に向け、試料にスチームを30秒間当てた。通例、少ないとしても塗料付着の破壊が最初×印の交差点で起こり、そして塗料はその点から剥がれ落ちた。塗料がとれてしまう領域を評価するために、ディスクの上に2mm×2mmのマスキングの格子を重ねて載せ、目で見ても少なくともいくらかの塗料が除かれているマスキングの数を数えた。塗料付着性の全体的不合格は392の不合格マスキングに対応させた。

【0109】

処方及び試験結果を表6に示す。

【0110】

【表6】

10

20

30

表6

	対照	実験処方												
	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
組成(重量%)														
PPO 803	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	
SEBSゴム	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
SEPゴム	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
クエン酸	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
KI (水中50%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Cul	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
PA 6,6	44	43	42	40	43	42	40	43	42	40	43	42	40	
PA 6,6中20%CF	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
PBTアイオノマー-0.5%	--	1	2	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
PBTアイオノマー-1%	--	--	--	--	1	2	4	--	--	--	--	--	--	
PBTアイオノマー-3%	--	--	--	--	--	--	--	1	2	4	--	--	--	
PETアイオノマー-1.72%	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1	2	4	
性質														
アイソットノッチ付き衝撃 (kJ/m ²)	23.6	22.1	17.9	16.7	19.0	18.2	16.7	20.9	18.0	17.5	20.6	19.5	18.0	
引張伸び (%)	30.5	37.1	42.1	34.1	38.2	45.0	36.0	37.6	34.0	26.4	29.7	39.8	28.9	
ピカットB (°C)	198.1	199.8	200.1	198.6	203.5	201.5	200.1	202.5	200.2	199.2	199.6	199.4	199.8	
体積抵抗率(kΩ.cm)	2.8	3.8	2.1	1.6	2.2	1.1	1.3	--	1.3	0.9	2.8	--	3.0	
塗料マス目不合格数 (392の総マス目のうち不合格の数)	90	29	4	0	18	5	0	0	8	0	35	2	0	

【0111】

この試験データは、対照と比較してPBT-アイオノマー及びPET-アイオノマーを含有する処方のすべてで対照と比べて塗料付着性が大幅に増大していることを示している。塗料付着性におけるこの利点は非常に低レベルのアイオノマー（例えば1重量%）でも達成される。これらの結果はまた、塗料付着性がアイオノマーのイオン性モノマー含量の影響

10

20

30

40

50

響をほとんど受けないことも示している。即ち、PBT-Iは0.5%でPBT-I3%の場合とほぼ同程度に塗料付着性を高める。従って、イオン性含量はアイオノマーとナイロン-6, 6との相溶性のような他の性質によって決定し得る。これらの実験はまた、4%以下のアイオノマーを処方に添加してもピカット-B軟化温度にはほとんど影響がないことも示している。実際、本発明の処方39~50の場合、ピカット-Bは対照処方38よりも数℃高いことさえあった。同様に、1~4%のアイオノマーを添加しても機械的性質にはほとんど影響がないようであった。アイゾット衝撃強さは多少低下したものの、ほとんどの場合で引張伸び特性は本発明処方39~50で対照処方38と比べて多少改善された。

【0112】

引用した特許その他の文献はすべて援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0113】

好ましい実施形態を示して説明して来たが、本発明の思想と範囲から逸脱することなく様々な修正及び置換をなすことができる。従って、本発明は限定することなく例示の意味で記載されているものと了解されたい。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/33000 A2

(51) International Patent Classification: C08L 71/12, 77A00

(11) International Application Number: PCT/US01/29423

(23) International Filing Date:
19 September 2001 (19.09.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/687,581 13 October 2000 (13.10.2000) US
09/711,122 9 November 2000 (09.11.2000) US(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
[US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).(72) Inventors: BASTIAENS, Jozef, IL, P.; Karsbman
48, 4611 JX, Bergen op Zoom, The Netherlands (BE);
CARMINATI, Alessandro; Kipdorpweg 32-34, Atp. 2,
Antwerp (BE).(74) Agents: HARRINGTON, Mark, R. Harrington & Smith,
LLP, 1809 Black Rock Turnpike, Fairfield, CT 06432-3504
et al. (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD,
TG).Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that reportFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/33000 A2

(54) Title: THERMOPLASTIC BLEND COMPRISING POLY(ARYLENE ETHER) AND POLYAMIDE

(57) Abstract: A thermoplastic composition comprising a poly(arylene ether), a compatibilizing agent, and a polyester ionomer exhibits reduced moisture absorption and improved paint adhesion. Use of the polyester ionomer allows use of lower amounts of conductive fillers.

WO 02/33009

PCT/US01/29423

Thermoplastic Blend Comprising Poly(arylene ether)
and Polyamide

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to a thermoplastic blend. In particular, the invention relates to a thermoplastic blend comprising a poly(arylene ether) and a polyamide and having reduced water absorption.

Thermoplastic blends comprising poly(arylene ether)s and polyamides are commercially available materials that combine the heat resistance, stiffness and impact strength of the amorphous poly(arylene ether) phase with the chemical resistance and processability of the crystalline polyamide phase. Their exceptional balance of thermal and mechanical properties has led to adoption of these blends by the automotive industry for use in painted body panels. A disadvantage of known blends of poly(arylene ether)s and polyamides is the absorption of water by the polyamide phase. Variations in the water content of these resin blends are associated with variations in thermal properties and in dimensional stability that can sometimes make a part unsuitable for its intended use. There is also a desire to improve the suitability of blends for use in painted parts. Specifically, formulations with improved paint adhesion and reduced levels of expensive conductive fillers are desired.

There therefore remains a need for poly(arylene ether)/polyamide blends with reduced water absorption and improved paint adhesion.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

A poly(arylene ether)/polyamide blend having reduced water absorption comprises:

WO 02/33008

PCT/US01/29423

about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether);

about 5 to about 95 weight percent of a polyamide;

about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent; and

5 about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative; (2) a diol compound or its ester-forming derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate group;

wherein weight percentages are based on the total weight of the composition.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

10 Thermoplastic blends exhibiting reduced water absorption, improved paint adhesion, and improved conductivity comprise:

about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether);

about 5 to about 95 weight percent of a polyamide;

about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent; and

15 about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative; (2) a diol compound or its ester-forming derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate group;

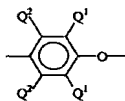
20 wherein weight percentages are based on the total weight of the composition.

The composition may comprise any conventional poly(arylene ether). The term poly(arylene ether) includes polyphenylene ether (PPE) and

WO 02/33000

PCT/US01/29423

poly(arylene ether) copolymers; graft copolymers; poly(arylene ether) ether ionomers; and block copolymers of alkenyl aromatic compounds, vinyl aromatic compounds, and poly(arylene ether), and the like; and combinations comprising at least one of the foregoing; and the like. Poly(arylene ether)s per se, are known polymers comprising a plurality of structural units of the formula:



wherein for each structural unit, each Q^1 is independently halogen, primary or secondary lower alkyl having 1 to about 7 carbon atoms, phenyl, haloalkyl, aminoalkyl, hydrocarbonoxy, or halohydrocarbonoxy wherein at least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms; and each Q^2 is independently hydrogen, halogen, primary or secondary lower alkyl, phenyl, haloalkyl, hydrocarbonoxy or halohydrocarbonoxy as defined for Q^1 . Preferably, each Q^1 is alkyl or phenyl, especially C_{1-4} alkyl, and each Q^2 is hydrogen.

Both homopolymer and copolymer poly(arylene ether)s are included. The preferred homopolymers are those containing 2,6-dimethylphenylene ether units. Suitable copolymers include random copolymers containing, for example, such units in combination with 2,3,6-trimethyl-1,4-phenylene ether units or copolymers derived from copolymerization of 2,6-dimethylphenol with 2,3,6-trimethylphenol. Also included are poly(arylene ether)s containing moieties prepared by grafting vinyl monomers or polymers such as polystyrenes, as well as coupled poly(arylene ether) in which coupling agents such as low molecular weight polycarbonates, quinones, heterocycles and formals undergo reaction in known manner with the hydroxy groups of two

WO 02/33009

PCT/US01/29423

poly(arylene ether) chains to produce a higher molecular weight polymer. Poly(arylene ether)s of the present invention further include combinations of any of the above.

5 The poly(arylene ether) generally has a number average molecular weight within the range of about 3,000 to about 40,000 and a weight average molecular weight within the range of about 20,000 to about 80,000, as determined by gel permeation chromatography. The poly(arylene ether) generally has an intrinsic viscosity of about 0.10 to about 0.60 deciliters per gram (dl/g), preferably in the range of about 0.29 to about 0.48 dl/g, all as
10 measured in chloroform at 25°C. It is also possible to utilize a high intrinsic viscosity poly(arylene ether) and a low intrinsic viscosity poly(arylene ether) in combination. Determining an exact ratio, when two intrinsic viscosities are used, will depend somewhat on the exact intrinsic viscosities of the poly(arylene ether) used and the ultimate physical properties desired.

15 The poly(arylene ether)s are typically prepared by the oxidative coupling of at least one monohydroxyaromatic compound such as 2,6-xyleneol or 2,3,6-trimethylphenol. Catalyst systems are generally employed for such coupling; they typically contain at least one heavy metal compound such as a copper, manganese or cobalt compound, usually in combination with various
20 other materials.

Particularly useful poly(arylene ether)s for many purposes are those that comprise molecules having at least one aminoalkyl-containing end group. The aminoalkyl radical is typically located in an ortho position to the hydroxy group. Products containing such end groups may be obtained by
25 incorporating an appropriate primary or secondary monoamine such as di-n-butylamine or dimethylamine as one of the constituents of the oxidative coupling reaction mixture. Also frequently present are 4-hydroxybiphenyl end groups, typically obtained from reaction mixtures in which a by-product

WO 02/33000

PCT/US91/29423

diphenoquinone is present, especially in a copper-halide-secondary or tertiary amine system. A substantial proportion of the polymer molecules, typically constituting as much as about 90% by weight of the polymer, may contain at least one of said aminoalkyl-containing and 4-hydroxybiphenyl end groups.

5 It will be apparent to those skilled in the art from the foregoing that suitable poly(arylene ether)s include all those presently known, irrespective of variations in structural units or ancillary chemical features.

The composition may comprise poly(arylene ether) in an amount of about 5 to about 95 weight percent, based on the total weight of the composition. It is preferred to use the poly(arylene ether) in an amount of
10 about 20 to about 60 weight percent, more preferably about 30 to about 45 weight percent.

Suitable polyamide resins are a generic family of resins known as nylons, characterized by the presence of an amide group ($-C(O)NH-$). Nylon-
15 6 and nylon-6,6 are the generally preferred polyamides and are available from a variety of commercial sources. Other polyamides, however, such as nylon-4,6, nylon-12, nylon-6,10, nylon-6,9, nylon-6/6T and nylon-6,6/6T with triamine contents below about 0.5 weight percent, as well as others, such as the amorphous nylons may be useful for particular poly(arylene ether)-
20 polyamide applications. Mixtures of various polyamides, as well as various polyamide copolymers, are also useful. A highly preferred polyamide is nylon-6,6.

The polyamides can be obtained by a number of well known processes such as those described in U.S. Patent Nos. 2,071,250; 2,071,251; 2,130,523;
25 2,130,948; 2,241,322; 2,312,966; and 2,512,606. Nylon-6, for example, is a polymerization product of caprolactam. Nylon-6,6 is a condensation product of adipic acid and 1,6-diaminohexane. Likewise, nylon-4,6 is a condensation

WO 02/33000

PCT/US01/29423

product of adipic acid and 1,4-diaminobutane. Besides adipic acid, other useful diacids for the preparation of nylons include azelaic acid, sebacic acid, dodecane diacid, as well as terephthalic and isophthalic acids, and the like. Other useful diamines include m-xylene diamine, di-(4-aminophenyl)methane, di-(4-aminocyclohexyl)methane, 2,2-di-(4-aminophenyl)propane, 2,2-di-(4-aminocyclohexyl)propane, among others. Copolymers of caprolactam with diacids and diamines are also useful.

Polyamides having viscosity of up to about 400 milliliters per gram (ml/g) can be used, with a viscosity of about 90 to about 350 ml/g preferred, and about 110 to about 240 ml/g especially preferred, as measured in a 0.5 weight percent solution in 96 weight percent sulfuric acid in accordance with ISO 307.

The composition may comprise polyamide in an amount of about 5 to about 95 weight percent, based on the total weight of the composition. It is preferred to use the polyamide in an amount of about 30 to about 70 weight percent, more preferably about 40 to about 60 weight percent.

The composition may further comprise a compatibilizing agent. Compatibilizing agents generally improve the physical properties of the poly(arylene ether)-polyamide resin blend, and they enable the use of a greater proportion of the polyamide component. When used herein, the expression "compatibilizing agent" refers to those polyfunctional compounds that interact with either the poly(arylene ether), the polyamide resin, or both. This interaction may be chemical (e.g., grafting) or physical (e.g., affecting the surface characteristics of the dispersed phases). In either instance the resulting poly(arylene ether)-polyamide composition appears to exhibit improved compatibility, particularly as evidenced by enhanced impact strength, mold knit line strength and/or elongation. As used herein, the expression "compatibilized poly(arylene ether)-polyamide base resin" refers

WO 02/33000

PCT/US01/29423

to those compositions that have been physically or chemically compatibilized with an agent as discussed above, as well as those compositions that are physically compatible without such agents, as described in, for example, U.S. Patent No. 3,379,792.

5 Examples of the various non-polymeric compatibilizing agents that may be employed include: a) liquid diene polymers, b) epoxy compounds, c) oxidized polyolefin waxes, d) quinones, e) organosilane compounds, f) polyfunctional compounds, and g) functionalized poly(arylene ether)s obtained by reacting one or more of the previously mentioned
10 compatibilizing agents with poly(arylene ether)s as described below.

 Suitable liquid diene polymers (a) include homopolymers of a conjugated diene, as well as copolymers of a conjugated diene with at least one monomer selected from other conjugated dienes; vinyl monomers such as styrene and α -methyl styrene; olefins such as ethylene, propylene, butene-
15 1, isobutylene, hexene-1, octene-1 and dodecene-1, and mixtures thereof. The liquid diene polymer preferably have a number average molecular weight of about 150 to about 10,000 preferably about 150 to about 5,000. These homopolymers and copolymers can be produced by the methods described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,054,612; 3,876,721; and 3,428,699 and
20 include, among others, polybutadiene, polyisoprene, poly(1,3-pentadiene), poly(butadiene-isoprene), poly(styrene-butadiene), polychloroprene, poly(butadiene- α methylstyrene), poly(butadiene-styrene-isoprene), poly(butylene-butadiene), and the like.

 Epoxy compounds (b) suitable for use include: (1) epoxy resins
25 produced by condensing polyhydric phenols (e.g. bisphenol A, tetrabromobisphenol A, resorcinol and hydroquinone) and epichlorohydrin; (2) epoxy resins produced by condensing polyhydric alcohols (e.g., ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene

WO 02/33000

PCT/US01/29423

glycol, pentaerythritol, trimethylolthane, and the like) and epichlorohydrin; (3) glycidyletherified products of monohydric alcohols and monohydric phenols, including phenyl glycidylether, butyl glycidyl ether, and cresyl glycidylether; (4) glycidyl derivatives of amino compounds, including the diglycidyl derivatives of aniline; and (5) epoxidized products of higher olefins, cycloalkenes, natural unsaturated oils (e.g. soybean oil), and the foregoing liquid diene polymers; and the like.

Oxidized polyolefin waxes (c) are well known and an illustrative description thereof and processes for their production are found in U.S. Patent Nos. 3,822,227 and 3,756,999. Generally, these are prepared by an oxidation or suspension oxidation of polyolefin. An especially preferred polyolefin wax is "Hoechst Wachs".

Suitable quinone compounds (d) are characterized as having in the molecule of the unsubstituted derivative at least one six-membered carbon ring; at least two carbonyl groups in the ring structure, both of which may be in the same or, if more than one ring, different rings, provided that they occupy positions corresponding to the 1,2- or 1,4-orientation of the monocyclic quinone; and at least two carbon-carbon double bonds in the ring structure, said carbon-carbon double bonds and carbonyl carbon-oxygen double bonds being conjugated with respect to each other. Where more than one ring is present in the unsubstituted quinone, the rings may be fused, non-fused, or both: non-fused rings may be bound by a direct carbon-carbon double bond or by a hydrocarbon radical having conjugated unsaturation such as $-C=C-C=C-$.

Substituted quinones are also within the scope of the present invention. The degree of substitution, where substitution is desired, may be from one to the maximum number of replaceable hydrogen atoms. Exemplary of the various substituents that may be present on the quinone nucleus include

WO 02/33900

PCT/US01/29423

halogen (e.g. chlorine, bromine, and fluorine), hydrocarbon radicals including branched and unbranched, saturated and unsaturated alkyl, aryl, alkylaryl and cycloalkyl radicals and halogenated derivatives thereof; and similar hydrocarbons having heteroatoms therein, particularly oxygen, sulfur, or phosphorus, and wherein the heteroatom connects the radical to the quinone ring.

Exemplary quinones include 1,2- and 1,4-benzoquinone; 2,6-diphenyl-1,4-benzoquinone; 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-diphenquinone; 2,2'- and 4,4'-diphenquinone; 1,2-, 1,4-, and 2,6-naphthoquinone; 2,3,5,6-tetrachloro-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione (chloranil); 2-chloro-1,4-benzoquinone; 2,6-dimethyl benzoquinone; and the like.

Organosilane compounds (e) suitable as compatibilizing agents are characterized as having in the molecule (1) at least one silicon atom bonded to a carbon through an oxygen link and (2) at least one carbon-carbon double bond or carbon-carbon triple bond and/or a functional group selected from an amine group or a mercapto group provided that the functional group is not directly bonded to the silicon atom.

In such compounds, the C-O-Si component is generally present as an alkoxy or acetoxy group bonded directly to the silicon atom, wherein the alkoxy or acetoxy group generally has fewer than about 15 carbon atoms and may also contain heteroatoms (e.g., oxygen). Additionally, there may also be more than one silicon atom in the compound, such multiple silicon atoms, if present, being linked through an oxygen atom (e.g., siloxanes), a silicon-silicon bond, or a divalent organic radical (e.g., methylene or phenylene), or the like.

Examples of suitable organosilane compounds include gamma-aminopropyltriethoxy silane, 2-(3-cyclohexyl)ethyltrimethoxy silane, 1,3-

WO 02/33009

PCT/US01/29423

divinyltetraethoxy silane, vinyl tris-(2-methoxyethoxy)silane, 5-bicycloheptenyl triethoxy silane, and gamma-mercaptopropyl trimethoxy silane.

Polyfunctional compounds (f) that may be employed as compatibilizer are of three types. The first type includes molecules having both a carbon-carbon double bond or a carbon-carbon triple bond and at least one carboxylic acid, anhydride, amide, ester, imide, amino, epoxy, orthoester, or hydroxy group. Examples of such polyfunctional compounds include maleic acid; maleic anhydride; fumaric acid; glycidyl acrylate; itaconic acid; aconitic acid; maleimide; maleic hydrazide; products resulting from the reaction of a diamine with maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, or the like; dichloromaleic anhydride; maleic acid amide; unsaturated dicarboxylic acids (e.g., acrylic acid, butenoic acid, methacrylic acid, pentenoic acid, decenoic acids, undecenoic acids, dodecenoic acids, linoleic acid, and the like); esters, acid amides or anhydrides of the foregoing unsaturated carboxylic acids; unsaturated alcohols (e.g., crotyl alcohol, methyl vinyl carbinol, 4-pentene-1-ol, 1,4-hexadiene-3-ol, 3-butene-1,4-diol, 2,5-dimethyl-3-hexene-2,5-diol and alcohols of the formulae $C_nH_{2n-1}OH$, $C_nH_{2n-3}OH$, $C_nH_{2n-5}OH$, $C_nH_{2n-7}OH$, and $C_nH_{2n-9}OH$, wherein n is a positive integer not greater than about 30); unsaturated amines resulting from replacing the -OH group(s) of the above unsaturated alcohols with -NH₂ groups; functionalized diene polymers and copolymers; and the like. Of these, maleic acid, fumaric acid, and maleic anhydride are preferred.

The second group of polyfunctional compatibilizer compounds suitable for use herein are characterized as having both a group represented by the formula (OG) wherein G is hydrogen or an alkyl, aryl, acyl or carbonyl dioxy group, and at least two groups, each of which may be the same or different, selected from carboxylic acid, acid halide, anhydride, acid halide anhydride, ester, orthoester, amide, imido, amino, and various salts thereof.

WO 02/33909

PCT/US01/29423

Typical examples of this group include aliphatic polycarboxylic acids, acid esters and acid amides represented by the formula:



wherein R is a linear or branched chain, saturated aliphatic hydrocarbon of
 5 from 2 to 20, preferably 2 to 10, carbon atoms; R¹ is hydrogen or an alkyl, aryl,
 acyl or carbonyl dioxy group of 1 to 10, preferably 1 to 6, most preferably 1 to
 4, carbon atoms; each R² is independently hydrogen or an alkyl or aryl group
 having from 1 to about 20 carbon atoms, preferably from 1 to about 10 carbon
 atoms; each R³ and R⁴ are independently hydrogen or an alkyl or aryl group
 10 having from 1 to about 10, preferably from 1 to about 6, more preferably 1 to
 about 4, carbon atoms; m is equal to 1; (n + s) is greater than or equal to 2,
 preferably equal to 2 or 3, and n and s are each greater than or equal to zero;
 and (OR¹) is alpha or beta to a carbonyl group and at least two carbonyl
 groups are separated by 2 to 6 carbon atoms. R¹, R², R³ and R⁴ cannot be
 15 aryl when the respective substituent has less than 6 carbon atoms.

Exemplary members of this second group include citric acid, malic
 acid, agaricic acid, and the like, including the various commercial forms
 thereof, such as for example, the anhydrous and hydrated acids. Illustrative
 of useful esters include, for example, acetyl citrate and mono- and/or
 20 diethyl citrates, and the like. Suitable amides include, for example, N,N-
 diethyl citric acid amide; N-phenyl citric acid amide; N-dodecyl citric acid
 amide; N,N-didodecyl citric acid amide and N-dodecyl malic acid. Especially
 preferred derivatives are the salts thereof, including the salts with amines and
 preferably, the alkali and alkaline earth metal salts. Exemplary salts include
 25 calcium malate, calcium citrate, potassium malate, and potassium citrate.

The third group of polyfunctional compatibilizer compounds are
 characterized as having in the molecule both (1) an acid halide group, most

WO 02/33008

PCT/US01/29423

preferably an acid chloride group, and (2) at least one carboxylic acid, anhydride, ester, epoxy, orthoester, or amide group, preferably a carboxylic acid or anhydride group. Examples of compatibilizers within this group include trimellitic anhydride acid chloride, chloroformyl succinic anhydride, 5 chloroformyl succinic acid, chloroformyl glutaric anhydride, chloroformyl glutaric acid, chloroacetyl succinic anhydride, chloroacetylsuccinic acid, trimellitic acid chloride, and chloroacetyl glutaric acid. Among these, trimellitic anhydride acid chloride is preferred. Furthermore, it is especially preferred that compatibilizers of this group be pre-reacted with at least a 10 portion of the poly(arylene ether) whereby the compatibilizing agent is a poly(arylene ether)-functionalized compound.

The foregoing compatibilizing agents are more fully described in U.S. Patent Nos. 4,315,086; 4,600,741; 4,642,358; 4,826,933; 4,927,894; 4,980,424; 5,041,504; and 5,115,042.

15 The foregoing compatibilizing agents may be used alone or in various combinations. Furthermore, they may be added directly to the melt blend or pre-reacted with either or both the poly(arylene ether) and polyamide, as well as with other resinous materials. With many of the foregoing compatibilizing agents, particularly the polyfunctional compounds, even greater 20 improvement in compatibility is found where at least a portion of the compatibilizing agent is pre-reacted, either in the melt or in a solution of a suitable solvent, with all or a part of the poly(arylene ether). It is believed that such pre-reacting may cause the compatibilizing agent to react with the polymer and, consequently, functionalize the poly(arylene ether). For 25 example, the poly(arylene ether) may be pre-reacted with maleic anhydride to form an anhydride functionalized poly(arylene ether) that has improved compatibility with the polyamide compared to a non-functionalized poly(arylene ether).

WO 02/33000

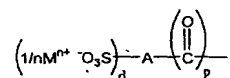
PCT/US01/29423

Where the compatibilizing agent is employed, the amount used will depend on the specific compatibilizing agent chosen and the specific polymeric system to which it is added. Such amounts may be readily determined by one of ordinary skill in the art. In the preferred embodiment
 5 in which the compatibilizing agent is maleic acid, maleic anhydride, citric acid, or fumaric acid, a suitable amount is about 0.01 to about 10 weight percent, preferably about 0.1 to about 3 weight percent, more preferably about 0.3 to about 1.5 weight percent, based on the weight of the entire composition.

10 It is possible to use in the composition according to the invention any other known compatibilization system. Other systems have been described, for example, in U.S. Patent No. 4,866,114.

The term polyester ionomer as used herein refers to the polycondensation reaction product of an aromatic dicarboxylic acid or its
 15 ester-forming derivative, a diol or its ester-forming derivative, and an ester-forming compound comprising an ionic sulfonate group.

The polyester ionomer may comprise a monovalent and/or divalent aryl carboxylic sulfonate salt units represented by the formula:



20 wherein $p=1-3$; $d=1-3$; $p+d=2-6$; M is a metal; $n=1-5$; and A is an aryl group containing one or more aromatic rings, for example, benzene, naphthalene, anthracene, biphenyl, terphenyl, oxy diphenyl, sulfonyl diphenyl, or alkyl diphenyl, where the sulfonate substituent is directly attached to an aryl ring. These groups are incorporated into the polyester through carboxylic ester
 25 linkages. The aryl groups may contain one or more sulfonate substituents (d

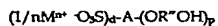
WO 02/33009

PCT/US01/29423

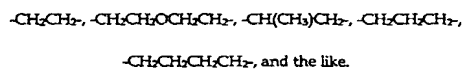
= 1-3) and may have one or more carboxylic acid linkages (p = 1-3). Groups with one sulfonate substituent (d = 1) and two carboxylic linkages (p = 2) are preferred.

Preferred metals are alkali or alkaline earth metals where n = 1-2. Zinc and tin are also preferred metals.

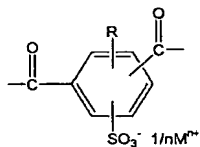
The polyester ionomer may alternatively comprise sulfonate salt units represented by the formula:



wherein p, d, M, n, and A are as defined above, and wherein R'' is a divalent alkylene or alkyleneoxy group, for example,



A preferred polyester ionomer comprises divalent ionomer units represented by the formula:



15

wherein R is hydrogen, halogen, alkyl having from one to about twenty carbons, or aryl having from one to about twenty carbons; M is a metal, and n=1-5.

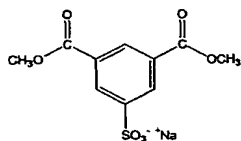
Typical sulfonate substituents that can be incorporated into the metal sulfonate polyester copolymer may be derived from the following carboxylic

WO 02/33000

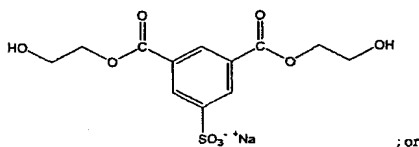
PCT/US01/29423

acids or their ester forming derivatives: sodium 5-sulfoisophthalic acid, potassium sulfoterephthalic acid, sodium sulfonaphthalene dicarboxylic acid, calcium 5-sulfoisophthalate, potassium 4,4'-di(carbomethoxy) biphenyl sulfonate, lithium 3,5-di(carbomethoxy)benzene sulfonate, sodium p-carbomethoxybenzenesulfonate, dipotassium 5-carbomethoxy-1,3-disulfonate, sodio 4-sulfonaphthalene-2,7-dicarboxylic acid, 4-lithio sulfophenyl-3,5-dicarboxy benzene sulfonate, 6-sodiosulfo-2-naphthyl-3,5-dicarbomethoxy benzene sulfonate, and dimethyl 5-[4-(sodiosulfo)phenoxy] isophthalate.

Other suitable sulfonate carboxylic acids and their ester forming derivatives are described in U.S. Patent Nos. 3,018,272 and 3,546,008 which are included herein by reference. Preferred sulfonate polyesters include those derived from sodium 3,5-dicarbomethoxybenzene sulfonate



the bis(ethylene glycol) ester of sodium 5-sulfoisophthalate

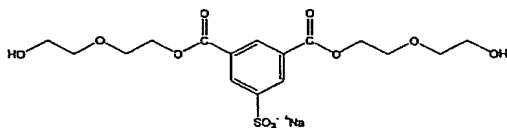


; or

WO 02/33009

PCT/US01/29423

the bis(diethylene glycol) ester of sodium 5-sulfoisophthalate



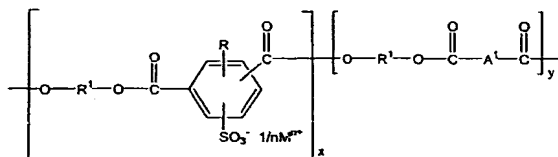
Typical diol reactants are aliphatic diols, including straight chain, 5
 branched, or cycloaliphatic alkane diols and may contain from 2 to 12 carbon
 atoms. Examples of such diols include ethylene glycol; propylene glycol, i.e.,
 1,2- and 1,3-propylene glycol; butane diol, i.e., 1,2-, 1,3- and 1,4-butane diol;
 diethylene glycol; 2,2-dimethyl-1,3-propane diol; 2-ethyl- and 2-methyl-1,3-
 propane diol; 1,3- and 1,5-pentane diol; dipropylene glycol; 2-methyl-1,5-
 10 pentane diol; 1,6-hexane diol; dimethanol decalin, dimethanol bicyclo octane;
 1,4-cyclohexane dimethanol and particularly its cis- and trans-isomers;
 triethylene glycol; 1,10-decane diol; and mixtures of any of the foregoing. A
 preferred cycloaliphatic diol is 1,4-cyclohexane dimethanol or its chemical
 equivalent. When cycloaliphatic diols are used as the diol component, a
 15 mixture of cis- to trans-isomers may be used, it is preferred to have a trans
 isomer content of 70% or more. Chemical equivalents to the diols include
 esters, such as dialkyl esters, diaryl esters, and the like.

Examples of aromatic dicarboxylic acid reactants are isophthalic or
 terephthalic acid, 1,2-di(p-carboxyphenyl)ethane, 4,4'-dicarboxydiphenyl
 20 ether, 4,4'-bisbenzoic acid and mixtures thereof. All of these acids contain at
 least one aromatic nucleus. Acids containing fused rings can also be present,
 such as in 1,4-, 1,5-, or 2,6- naphthalene dicarboxylic acids. Preferred
 dicarboxylic acids include terephthalic acid, isophthalic acid or mixtures
 thereof.

WO 02/33008

PCT/US01/29423

A highly preferred polyester ionomer comprises repeating units of the formula:



- 5 wherein R is hydrogen, halogen, alkyl having from one to about twenty carbons, or aryl having from one to about twenty carbons; M is a metal; n=1-5; R¹ is an alkylene radical having from one to about twelve carbon atoms; A¹ is a 1,2-phenylene, 1,3-phenylene, or 1,4-phenylene radical; and the mole fraction, x, of sulfonate-substituted units, is about 0.1 to about 50 percent of the sum of x and y, with about 0.2 to about 20 mole percent being preferred, about 0.5 to about 10 mole percent being more preferred, and about 1 to about 5 mole percent being even more preferred. Preferably R is hydrogen. Preferably R¹ is alkylene having from one to about six carbon atoms; more preferably R¹ is ethylene or butylene. M is preferably an alkali or alkaline earth metal; M is more preferably sodium or potassium.

Highly preferred ionomer polyesters include poly(ethylene terephthalate) (PET) ionomers, and poly(1,4-butylene terephthalate) (PBT) ionomers, and poly(1,3-propylene terephthalate) (PPT) ionomers.

- 20 Also contemplated herein are the above polyester ionomers with minor amounts, e.g., from about 0.5 to about 15 percent by weight, of units derived from aliphatic acid and/or aliphatic polyols to form copolyesters. The aliphatic polyols include glycols, such as poly(ethylene glycol) or

WO 02/33000

PCT/US01/29423

poly(butylene glycol). Such polyesters can be made following the teachings of, for example, U.S. Pat. Nos. 2,465,319 and 3,047,539.

5 The preferred poly(1,4-butylene terephthalate) ionomer resin is one obtained by polymerizing an ionomer component comprising a glycol component comprising at least 70 mole percent, preferably at least 90 mole percent, of tetramethylene glycol; and an acid component comprising about 1 to about 10 mole percent of a dimethyl 5-sodium sulfo-1,3-phenylenedicarboxylate, and at least 70 mole percent, preferably at least 90 mole percent, of terephthalic acid, and polyester-forming derivatives thereof.

10 The glycol component preferably comprises not more than 30 mole percent, more preferably not more than 20 mole percent, of another glycol, such as ethylene glycol, trimethylene glycol, 2-methyl-1,3-propane glycol, hexamethylene glycol, decamethylene glycol, cyclohexane dimethanol, or neopentylene glycol.

15 The acid component preferably comprises not more than 30 mole percent, preferably not more than 20 mole percent, of another acid such as isophthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,5-naphthalene dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, 4,4'-diphenoxyethane dicarboxylic acid, p-hydroxy benzoic acid, sebacic acid, adipic acid and
20 polyester-forming derivatives thereof.

It is also possible to use a branched polyester ionomer comprising a branching agent, for example, a glycol having three or more hydroxyl groups or an aromatic carboxylic acid having three or more carboxylic acid groups. Furthermore, it is sometimes desirable to have various concentrations of acid
25 and hydroxyl end groups on the polyester, depending on the ultimate end-use of the composition.

WO 02/33000

PCT/US01/29423

In some instances, it is desirable to reduce the number of acid end groups, typically to less than about 30 micro equivalents per gram, with the use of acid reactive species. In other instances, it is desirable that the polyester has a relatively high carboxylic end group concentration.

- 5 Preferred polyester ionomers will possess sufficient thermal stability to withstand compounding temperatures of at least about 250°C, preferably at least about 275°C, more preferably at least about 300°C.

10 Blends of polyesters ionomers with non sulfonate salt polyesters may also be employed as the polyester ionomer composition. For example, a blend of a sulfonate salt PBT and the unmodified PBT resin may be used. Preferred non sulfonate salt polyesters are the alkylene phthalate polyesters. It is preferred that the sulfonate salt polyester be present in an amount greater than or equal to the amount of the non sulfonate salt polyester.

- 15 A useful amount of polyester ionomer is about 0.01 to about 15 weight percent, with about 1 to about 10 weight percent preferred, and about 2 to about 8 weight percent especially preferred, wherein the weight percentages are based on the total weight of the composition.

20 The composition optionally comprises an impact modifier. All impact modifiers as generally used for compositions comprising a poly(arylene ether), a polyamide, or a combination of a poly(arylene ether) and a polyamide can be used. Particularly suitable are the so called block copolymers, for example, A-B-A triblock copolymers and A-B diblock copolymers. The A-B and A-B-A type block copolymer rubber additives which may be used are thermoplastic rubbers comprising one or two alkenyl aromatic blocks which are typically styrene blocks and a rubber block, e.g., a butadiene block which may be partially hydrogenated. Mixtures of these triblock copolymers and diblock copolymers are especially useful. In a

25

WO 02/33000

PCT/US01/29423

preferred embodiment, the poly(arylene ether) phase comprises at least 50%, preferably at least 75%, more preferably at least 90%, of the block copolymer.

Suitable A-B and A-B-A type block copolymers are disclosed in, for example, U.S. Patent Nos. 3,078,254, 3,402,159, 3,297,793, 3,265,765, and 3,594,452 and U.K. Patent 1,264,741. Examples of typical species of A-B and A-B-A block copolymers include polystyrene-polybutadiene, polystyrene-poly(ethylene-propylene), polystyrene-polyisoprene, poly(α -methylstyrene)-polybutadiene, polystyrene-polybutadiene-polystyrene, polystyrene-poly(ethylene-propylene)-polystyrene, polystyrene-polyisoprene-polystyrene, poly(α -methylstyrene)-polybutadiene-poly(α -methylstyrene), polystyrene-poly(ethylene-butadiene)-polystyrene, as well as the selectively hydrogenated versions thereof, and the like. Polystyrene-poly(ethylene-propylene) and polystyrene-poly(ethylene-butadiene)-polystyrene are presently preferred. Mixtures of the aforementioned block copolymers are also useful. Such A-B and A-B-A block copolymers are available commercially from a number of sources, including Phillips Petroleum under the trademark SOLPRENE®, Shell Chemical Co. under the trademark KRATON®, Dexco under the trademark VECTOR®, and Kuraray under the trademark SEPTON®.

Other useful impact modifiers include functionalized elastomeric polyolefins such as elastomeric polyolefins comprising functional groups such as anhydride, epoxy, oxazoline, orthoester, and the like. The essential structural units of the elastomeric polyolefin are derived from ethylene and at least one C₃-1-olefin, such as, propylene, 1-butene, 1-hexene and 1-octene. The proportions of ethylene and C₃-1-olefin are not critical provided that they together constitute the major portion of the polymer. An example of a functionalized elastomeric polyolefin is a functionalized ethylene-propylene rubber or a functionalized ethylene-propylene-diene elastomer. The diene portion is at least one non-conjugated diene, such as ethylidene norbornene, 1,4-hexadiene, or dicyclopentadiene. These elastomeric polyolefins are

WO 02/33000

PCT/US01/29423

known in the art as EPR and EPDM elastomers, and they are described more fully in U.S. Application Serial No. 09/064,270 filed April 22, 1998, and U.S. Application Serial No. 09/307,194, filed May 7, 1999. In a preferred embodiment, the polyamide phase of the thermoplastic composition
5 comprises at least 50%, preferably at least 75%, more preferably at least 90%, of the functionalized elastomeric polyolefin.

A useful amount of impact modifier is up to about 20 weight percent, with about 1 to about 15 weight percent preferred, and about 5 to about 12 weight percent especially preferred, wherein the weight percentages are
10 based on the total weight of the composition. Various mixtures of the previous described impact modifiers are also useful.

The composition optionally comprises a conductive filler. The conductive filler may be any filler that enhances the conductivity of the molded composition. Suitable conductive fillers may be fibrous, disc-shaped,
15 spherical or amorphous and include, for example, conductive carbon black; conductive carbon fibers, including milled fibers; conductive vapor grown carbon fibers, and various mixtures thereof. Other conductive fillers which can be used are metal-coated carbon fibers; metal fibers; metal disks; metal particles; metal-coated disc-shaped fillers such as metal-coated talcs, micas
20 and kaolins; and the like. Preferred conductive fillers include carbon fibers, especially graphitic or partially graphitic vapor grown carbon fibers having diameters of about 3.5 to about 500 nanometers. Representative carbon fibers are the vapor grown carbon fibers described in, for example, U.S. Patent Nos. 4,565,684 and 5,024,818 to Tibbetts et al.; 4,572,813 to Arakawa; 4,663,230 and
25 5,165,909 to Tennent; 4,816,289 to Komatsu et al.; 4,876,078 to Arakawa et al.; 5,589,152 to Tennent et al.; and 5,591,382 to Nahass et al. The conductive additive can be added directly into the compatibilized blend during the melt processing step or preferably, the conductive additive can be pre-dispersed into either the poly(arylene ether) resin or the polyamide resin. It is

WO 02/33008

PCT/US01/29423

preferable to pre-disperse the conductive additive into the polyamide phase to make a concentrate of the conductive additive in the resin that will ultimately become the continuous phase. It is preferred for the conductive material to reside primarily with the polyamide phase as greater conductivity can be achieved with a smaller amount of the conductive additive. It is also possible to use more than one conductive additive concentrate in the preparation of the resin composition. In a preferred embodiment, carbon fibers are introduced to the composition as a so-called masterbatch in polyamide. The masterbatch may comprise about 1 to about 40 weight percent carbon fibers, with the balance being polyamide. A suitable amount of conductive filler is an amount that reduces the specific volume resistivity of the molded composition to less than about 10^5 Ohm-centimeters, preferably less than about 10^4 Ohm-centimeters, more preferably about 10^3 to about 10^4 Ohm-centimeters.

The composition of the present invention may include additional components which do not interfere with the previously mentioned desirable properties but enhance other favorable properties such as antioxidants, lubricants, mold release materials, colorants, nucleating agents, and ultraviolet (UV) stabilizers.

Suitable antioxidants include, organophosphites, for example, tris(nonyl-phenyl)phosphite, tris(2,4-di-*t*-butylphenyl)phosphite, bis(2,4-di-*t*-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, and distearyl pentaerythritol diphosphite; alkylated monophenols, polyphenols and alkylated reaction products of polyphenols with dienes, such as, for example, tetrakis[methylene(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)] methane, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate octadecyl, 2,4-di-*tert*-butylphenyl phosphite, butylated reaction products of para-cresol and dicyclopentadiene, alkylated hydroquinones, hydroxylated thiodiphenyl ethers, alkylidene-bisphenols, benzyl compounds, esters of beta-(3,5-di-*tert*-butyl-4-

WO 02/33800

PCT/US01/29423

hydroxyphenyl)propionic acid with monohydric or polyhydric alcohols, and esters of beta-(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with monohydric or polyhydric alcohols; and esters of thioalkyl or thioaryl compounds, such as, for example, distearylthiopropionate, and dilaurylthiopropionate, ditridecylthiodipropionate.

It is often desirous to utilize a metal salt in the compositions of the present invention. Such salts are generally known in the art as exemplified in U.S. Patent No. 4,857,575 to van der Meer et al. and may be represented by the general formula:



where M represents a metal ion such as copper, nickel, tin, cerium etc. X represents a negatively charged ion, preferably a halide such as Cl, Br, F, I; or a carboxylate such as stearate or acetate; n represents an integer of 1 to about 6, y is an integer representing the positive ionic charge of the metal ion whereas z is an integer representing the negative ionic charge of X.

Among the suitable metal salts suitable for use in the present invention are $CuCl_2$, CuI, copper acetate and cerium stearate, all of which are commercially available from a variety of sources. Of these, CuI is preferred and is often used in combination with an additional halide source, e.g., KI. CuI may be obtained commercially or may be prepared by precipitation and isolation of the salt by reaction of copper metal and HI.

The metal halide salt will be utilized in amounts necessary to provide effective stabilization. Ordinarily at least 0.001 parts by weight of the metal halide will be necessary per 100 parts by weight of the PPE-polyamide base resin. More than about 0.5 parts metal halide per 100 parts PPE-polyamide resin will not typically afford sufficient additional benefit to justify its use at such levels. It has been found that metal salts were effective at levels as low as

WO 02/33008

PCT/US01/29413

200 ppm for stabilization of PPE-polyamide blends of the present invention. It is also possible to provide in situ generation of a metal halide by utilizing a metal carboxylate such as cerium stearate in the presence of a halide source such as KI.

WO 02/33800

PCT/US01/29423

The preparation of the compositions of the present invention is normally achieved by merely blending the ingredients under conditions for the formation of an intimate blend. Such conditions often include mixing in single or twin screw type extruders or similar mixing devices that can apply a shear to the components.

All of the ingredients may be added initially to the processing system. Alternatively, certain additives may be precompounded with one or more of the primary components, preferably the poly(arylene ether), impact modifier and the polyamide. It appears that certain physical properties are improved if the polyester ionomer is added downstream of the polyamide addition. For example, the polyester ionomer may be added in a third extruder port downstream of the first extruder port (where the poly(arylene ether), the compatibilizing agent, optionally, the impact modifier, and, optionally, a portion of the polyamide are added) and the second extruder port (where all or the remainder of the polyamide is added). Alternatively, the polyester ionomer may be added as a so-called pellet blend immediately prior to injection molding. While separate extruders may be used in the processing, the compositions are preferably prepared by using a single extruder having multiple feed ports along its length to accommodate the addition of the various components. It is often advantageous to apply a vacuum or atmospheric vent to the melt through at least one or more vent ports in the extruder to remove volatile impurities in the composition. Those of ordinary skill in the art will be able to adjust blending times and temperatures, as well as component addition, without undue additional experimentation.

The blends of this invention can be processed by various techniques including injection molding, blow molding, extrusion into sheet, film or profiles, compression molding and the like. They can also be formed into a variety of articles for use in, for example, electrical connectors, electrical

WO 02/33800

PCT/US01/29423

devices, computers, building and construction, outdoor equipment, trucks and automobiles.

The invention is further illustrated by the following non-limiting examples.

MATERIALS

5 Poly(2,6-dimethylphenylene ether) was obtained from GE Plastics and had a weight average molecular weight (Mw) of about 44,000 and an intrinsic viscosity of about 0.4 deciliters per gram (dl/g) measured in chloroform at 23°C.

10 Nylon-6,6 was obtained as 24 FE 1 from Rhodia and had a weight average molecular weight (Mw) of 69,000 and a viscosity number ISO 307 (Vz) of 126 ml/g.

15 Poly(ethylene terephthalate) ionomers (PET-I) were obtained from DuPont under the trademark CRYSTAR® as CRYSTAR® Merge 3918 and Merge 1908. These materials contain, respectively, 1.72 mole percent and 2.0 mole percent of sodium 5-sulfoisophthalate units, where the mole percent is based on the total of terephthalate and sulfoisophthalate units. Merge 3918 and Merge 1908 also contain, respectively, 0.03 weight percent and 0.29 weight percent, respectively, of titanium dioxide. Both materials exhibited melting points of 255°C.

20 The poly(butylene terephthalate) ionomer (PBT-I) is a copolymer of dimethyl terephthalate (DMT), sodium dimethyl-5-sulfoisophthalate (DMSIP) and 1,4-butanediol (BDO). Synthesis of these materials is described in United States Application Serial No. 09/251,507, filed Feb 17, 1999. The PBT-ionomer resin compositions used in these experiments contain 3 mole percent (PBT-I 3%), 1 mole percent (PBT-I 1%), or 0.5 mole percent (PBT-I 0.5%) sodium

25

WO 02/33808

PCT/US01/29423

sulfonate-substituted monomer, based on the total moles of isophthalate and terephthalate monomers.

Polystyrene-poly(ethylene butylene)-polystyrene block copolymer (SEBS) was obtained as KRATON® G1651E from Shell Nederland BV and had an Mw of 267,500. Polystyrene-poly(ethylene propylene) block copolymer (SEP) was obtained as KRATON® G1701E from Shell Nederland BV and had an Mw of 152400.

Citric acid was obtained from Jungbunzlauer BV. Fumaric acid was obtained from Lonza Benelux BV. Potassium iodide was obtained from GE Plastics and used as a 50 weight percent solution in water. Cuprous iodide (CuI) was obtained from DSM Adeno. A hindered phenol antioxidant was obtained as IRGANOX® 1076 from Ciba Geigy.

Vapor grown carbon fibers were obtained from Hyperion Catalysis International and were prepared according to U.S. Patent No. 5,591,382 to Nahass et al. The fibers had an average diameter of about 15 nanometers. The carbon fibers were used as a 20 weight percent masterbatch in nylon-6,6.

EXAMPLE 1

WO 02/23300

PCT/US01/29423

This example describes the formulation and testing of compositions comprising PET ionomers and varying in the type of PET ionomer, the amount of PET ionomer (which is confounded with the amount of nylon-6,6), and the point of addition of the PET ionomer. Izod notched impact strengths were measured at 23°C according to ISO 180. Vicat B softening temperatures were measured according to ISO 306. Moisture absorption tests were conducted on disc-shaped samples for various times under three sets of conditions: 23°C/50% relative humidity, 23°C/100% relative humidity, and 80°C/100% relative humidity. Prior to their initial weighing, all samples were dried in a vacuum oven at 120°C for four hours. Moisture results are reported for 69 hours at 80°C and 100% relative humidity.

Compositions and test results are given in Table 1. The results show that Izod notched impact strength is higher at 4.88 weight percent ionomer than at 9.76 weight percent ionomer (see formulation 2 vs. 3; 4 vs. 5; 6 vs. 7; 8 vs. 9). It is also evident that, compared to downstream addition of the ionomer, the addition of the ionomer in a pellet blend (immediately prior to molding), is associated with higher Izod notched impact strengths (see formulation 4 vs. 2; 5 vs. 3; 8 vs. 6; 9 vs. 7). All experimental samples 2-9 exhibit lower water absorption than the control formulation 1. While each of the experimental formulations may be suitable for some purposes, the best balance of properties was observed for samples 4 and 8, which each comprise 4.88 weight percent ionomer added in a pellet blend (immediately prior to molding).

WO 02/33008

PCT/US01/29423

Table 1

	Control		Experimental formulations						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composition (weight %)									
PPO@ 803	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Clitic acid	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
K ₂ S ₂ O ₈ in water	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Merge 3918 (1.72 mol%)	—	4.88	9.76	4.88	9.76	—	—	—	—
Merge 1908 (2 mol%)	—	—	—	—	—	4.88	9.76	4.88	9.76
Monomer addition point	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nylon-6,6	44	39.12	34.24	39.12	34.24	39.12	34.24	39.12	34.24
20% CF in PA	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Properties									
Load Notched Impact (kJ/m ²)	22.1	8.1	5.2	18.4	15.2	15.5	9.1	19.7	14
Vicat-8 (°C)	199.8	196.5	192.1	199.5	194.3	195.5	192.9	195.7	190.6
Moisture absorption (% weight increase after 69 hours at 80°C/100% RH)	3.56	—	—	3.36	3.18	3.38	3.10	3.41	3.21

*PB = Pellet Blend

**DDSS = DownDownStream

WO 02/33008

PCT/US01/29423

EXAMPLE 2

This example describes the formulation and testing of compositions comprising PBT ionomers and varying in the type of PBT ionomer (i.e., the mole fraction of ionic monomer), the amount of PBT ionomer, and the identity of the compatibilizing agent (citric acid vs. fumaric acid). In all cases, the PBT ionomers were added as a pellet blend.

Ten formulations, 10-19, were prepared, varying in the amount of ionomer (0, 5, or 10 weight percent of the total composition), the mole fraction of sulfonated monomer in the ionomer (0.5, 1 or 3 mole percent), and the non-polymeric compatibilizing agent (citric acid or fumaric acid). Izod notched impact strength, Vicat B softening temperature and water absorption were measured as described in Example 1. Moisture results are reported for 24 hours at 80°C and 100% relative humidity. Compositions and test results are given in Table 2.

The results demonstrate that Izod notched impact strength was relatively insensitive to the sulfonated monomer content of the ionomer (formulation 11 vs. 14 vs. 17; 12 vs. 15 vs. 18; 13 vs. 16 vs. 19). The results also show that high levels of ionomer slightly degraded Izod notched impact strength (11 vs. 13; 14 vs. 16; 17 vs. 19), and that Izod notched impact strength was slightly higher with fumaric acid compatibilizer versus citric acid compatibilizer (11 vs. 12; 14 vs. 15; 17 vs. 18). Higher ionomer levels are generally associated with lower Vicat B temperatures (11 vs. 13; 14 vs. 16; 17 vs. 19), and all the samples with 4.88% ionomer exhibited excellent Vicat B temperatures. Comparison of these results with results in Example 1 indicate that the PBT ionomers tests enable higher Vicat B temperatures than the PET ionomers tested. This was unexpected given that the PET ionomers have higher melting temperatures. It is not clear whether the Vicat B temperatures

WO 02/13008

PCT/US01/29423

might have been adversely effected by the presence of a small amount of titanium dioxide in the PET ionomers tested.

Table 2

	Control	Experimental formulations								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Composition (weight %)										
PPO@80D	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Citric acid	0.65	0.65	—	0.65	0.65	—	0.65	0.65	—	0.65
Fumaric acid	—	—	0.65	—	—	0.65	—	—	0.65	—
IRGANOX @1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KI, 50% in water	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaI	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Nylon-6,6	44	39.12	39.12	34.24	39.12	39.12	34.24	39.12	39.12	34.24
20% CF in PA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PBTI-0.5%	—	4.88	4.88	9.76	—	—	—	—	—	—
PBTI-1%	—	—	—	—	4.88	4.88	9.76	—	—	—
PBTI-3%	—	—	—	—	—	—	—	4.88	4.88	9.76
Properties										
Izod Notched Impact (kJ/m ²)	23.1	19.7	20.2	14.1	19.4	20	13.6	18.5	20.7	12.9
Vicat-B (°C)	198.9	198.6	196.5	193.7	196.9	198.2	195.2	196.6	196.8	193.9
Moisture absorption (% weight increase after 24 hours at 80°C/100%RH)	2.98	2.73	2.60	2.47	2.46	2.49	2.29	2.53	2.54	2.38

EXAMPLE 3

- 5 This example describes formulation and testing of a reference composition plus fifteen experimental compositions that constitute a designed experiment with variations in PBT ionomer concentration, nylon-6,6 concentration, carbon fiber concentration, PBT ionomer type (0.5 mole percent or 1.0 mole percent ionic monomer), and compatibilizer type (citric acid or fumaric acid).
- 10 All components were added at the throat of the extruder, except for nylon-6,6 and the carbon fiber/nylon-6,6 blend added downstream,

WO 02/23006

PCT/US01/29423

and the PBT ionomer added as a pellet blend prior to molding. Izod notched impact strength and Vicat B softening temperature were measured as described in Example 1. Specific volume resistivity was measured as follows. The ends of a molded tensile bar (type MPTS, ISO 3167) were broken off in a brittle fashion to produce a bar about 75 mm long and 10 mm by 4 mm in cross section. The two fractured surfaces were painted with a conductive silver paint, and once the paint had dried, the resistance across the length of the bar was measured with a normal multimeter. Volume resistivity, ρ , was calculated according to the equation

$$\rho \text{ [Ohm-cm]} = (R_{\text{measured}} \text{ [Ohm]}) \times (\text{fracture area [cm}^2\text{]}) / (\text{length [cm]})$$

where R_{measured} is the measured resistance. Sample conductivities are sensitive to molding conditions, and sample-to-sample variability for the same composition is sometimes observed.

Compositions and test results are given in Table 3. Statistical analysis of property values as a function of composition produced significant models for Izod notched impact ($R^2=0.9837$, $R^2(\text{adj})=0.9764$) and specific volume resistivity ($R^2=0.8966$, $R^2(\text{adj})=0.8684$). Higher Izod notched impact values were favored by greater amounts of nylon-6,6 and lower amounts of PBT ionomers. In general, the Izod notched impact performance of the experimental formulations was quite good, with eleven of fifteen samples achieving a highly desirable value of 16 kJ/m² or greater. Lower resistivity was favored, as expected, by higher concentrations of carbon fibers, but also by higher concentrations of ionomer and by the use of citric acid instead of fumaric acid. The result that higher concentrations of ionomer decrease resistivity has practical significance because it means that lesser amounts of expensive carbon fibers can be used to achieve a given desired level of resistivity, and the overall cost of the formulation can be reduced.

WO 02/33000

PCT/US01/29423

Table 3

	control	Experimental formulations																
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
Composition (weight %)		38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	
PTCDBD	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
SEBS	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
Styrene	0.65	—	—	—	0.65	0.65	—	0.65	0.65	—	0.65	0.65	—	—	0.65	—	—	
maleic acid	—	0.65	0.65	0.65	—	—	0.65	—	—	0.65	—	—	0.65	0.65	—	0.65	—	
maleic anhydride	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
IRGACURE 675	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
KL 50% in water	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
CuI	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
styrene-6.6	44	39.8	37.32	38.2	39.8	38.2	34.64	38.56	35.98	36.64	38.2	34.64	36.64	38.2	36.98	37.32	38.2	
20% CF in PA	6	4	5	6	4	6	6	4.5	5.5	4	6	6	4	6	4.5	5	6	
PBT-PA	—	5.84	—	—	—	5.84	5.44	9	—	—	9	5.44	9	—	—	5.44	—	
PBT-PA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
PBT-PA	—	—	7.32	5.44	—	—	—	—	6.58	8.16	—	—	—	—	—	8.16	7.32	
Properties																		
Heat Notched	22.8	19.4	17.7	19.2	17.4	17.6	15.4	16.8	14.6	17.5	17.8	14.8	17.2	20.0	18.7	17.8	17.8	
Impact (KJ/m ²)																		
Specific Volume	2.8	—	8.8	22.5	12.9	0.61	8.1	5.8	0.81	—	0.4	0.44	—	—	46.0	3.5	—	
Reactivity (KOH/cm)																		

WO 02/33000

PCT/US01/29423

EXAMPLE 4

- This experiment describes formulation and testing of additional compositions comprising citric acid, PBT ionomers with 0.5 mole percent or 1.0 mole percent ionic monomers, and reduced levels of carbon fibers.
- 5 Compositions and results for Izod notched impact, Vicat B temperature, and specific volume resistivity are presented in Table 4. The results show that formulations 36 and 37 both exhibit an excellent balance of physical and conductive properties while requiring a lesser amount of carbon fibers than the control formulation. Data for moisture absorption over time at 20°C, 50%
- 10 relative humidity are given in Table 5. The results show that water absorption by experimental formulations 36 and 37 stabilizes at a lower level (about 1.15 weight percent increase) than for control formulation 20 (about 1.35 weight percent increase).

Table 4

	control	Experimental formulations	
	20	36	37
Composition (weight %)			
PPO@ 803	38.8	38.8	38.8
SEBS	7	7	7
SEP	3.5	3.5	3.5
citric acid	0.65	0.65	0.65
IRGANOX @ 1076	0.3	0.3	0.3
KI, 50% in water	0.1	0.1	0.1
Cul	0.01	0.01	0.01
nylon-6,6	44	39.92	39.92
20% CF in PA	6	5	5
PBTI-0.5%	—	4.88	—
PBTI-1%	—	—	4.88
Properties			
Izod Notched Impact (kJ/m ²)	22.8	16.9	17.9
Vicat-B (°C)	202.4	197.4	196.7
Specific Volume Resistivity (kOhm.cm)	2.8	1.6	1.3

WO 02/33000

PCT/US01/29423

Table 5

Days	Weight increase (weight percent) due to water absorption		
	Control	Experimental formulations	
	20	36	37
0	0	0	0
1	0.23	0.21	0.21
3	0.39	0.42	0.43
5	0.50	0.52	0.52
7	0.60	0.61	0.61
8	0.64	0.67	0.67
10	0.74	0.73	0.72
12	0.79	0.75	0.74
13	0.84	0.78	0.79
14	0.86	0.82	0.84
15	0.89	0.84	0.85
17	0.95	0.87	0.86
19	1.00	0.90	0.91
21	1.04	0.94	0.94
24	1.14	0.95	0.94
26	1.14	1.02	0.99
27	1.13	1.02	1.00
28	1.13	1.02	1.01
29	1.12	1.03	1.02
31	1.20	1.03	1.02
33	1.30	1.05	1.05
35	1.36	1.08	1.07
38	1.34	1.09	1.10
39	1.30	1.10	1.12
42	1.30	1.15	1.15
43	1.34	1.16	1.15
45	1.31	1.17	1.15
48	1.28	1.21	1.21
52	1.27	1.24	1.27
56	1.23	1.26	1.27
57	1.22	1.25	1.27
59	1.22	1.24	1.26
60	1.24	1.21	1.26
66	1.26	1.18	1.17
74	1.23	1.11	1.1
78	1.32	1.14	1.15

A one-way analysis of variance was calculated from the point that the weight percent increase by moisture absorption reached a plateau. For the control formulation 20, a plateau is reached after approximately 30 days

WO 02/33008

PCT/US01/29423

(about 1.35 weight percent increase), and for the experimental formulations 36 and 37 after approximately 50 days (about 1.15 weight percent increase). The analysis, summarized below, shows that this difference is statistically significant. This difference would be expected to be manifested as a practical difference in improved dimensional stability due to reduced moisture absorption.

Analysis of Variance for Weight%

Source	DF	SS	MS	F	P
PBTI-%	2	0.05432	0.02716	10.62	0.000
Error	33	0.08440	0.00256		
Total	35	0.13872			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

	Level	N	Mean	StDev
Control form. 20	0.0	16	1.2856	0.0437
Exp. form. 36	0.5	10	1.2000	0.0508
Exp. form. 37	1.0	10	1.2170	0.0602
Pooled StDev =	0.0506		1.200	1.240

WO 02/33000

PCT/US01/29423

EXAMPLE 5

This experiment demonstrates improved paint adhesion for articles molded from the composition.

5 A poly(ethylene terephthalate) ionomer containing 1.72 mole percent sodium sulfonate-substituted isophthalate groups and three different poly(butylene terephthalate) ionomers containing 0.5, 1.0, or 3 mole percent sodium sulfonate-substituted isophthalate groups were investigated as ternary components. The amount added of these ionomers in the
10 experimental formulations varied between 1 and 4 weight percent of the total composition.

Izod notched impact strength, Vicat B softening temperature, and specific volume resistivity were measured according to procedures described above. Tensile elongation was measured according to ISO 306. The paint
15 adhesion test was conducted as follows. A 10 cm diameter disk was spray painted with the following paint system:

- a Sandouville primer 50062

- Flins basecoat 71432 "base Blue de methyl"

- Flins clearcoat 81038H

20 to give a paint layer approximately 40 to 80 micrometers thick. In the center of the painted disk, a sharp knife was used to cut a cross in the center of the painted surface, extending through the paint layer into the molded plastic layer. A steam jet (65 bar, 70°C) was then aimed at the center of the cross from a distance of 10 cm, and the sample was blasted with steam for 30
25 seconds. Paint adhesion failures typically occurred, if at all, first at the

WO 02/33000

PCT/US01/29423

intersection of the cross, and paint flaked off from that point. The area from which paint was removed was assessed by overlaying a grid of 2 mm by 2 mm squares on top of the disk and counting the number of squares from which at least some paint had been visibly removed. Total failure of paint adhesion would have corresponded to 392 failed squares.

5

Formulations and test results are given in Table 6.

WO 02/33006

PCT/US01/29423

Table 6

Composition (weight percent)	control		experimental formulations										49	50
	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49		
PROB	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44	38.44
SEBS rubber	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
citric acid	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
IRGANOX® 1076	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
K ₂ S ₂ O ₈ in water	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
PA 6.6	44	43	42	40	43	42	40	43	42	40	43	42	40	43
20% Cl ₂ in PA 6.6	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PP-100mer 0.5%	1	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PP-100mer 1%	—	—	—	—	1	2	4	—	—	—	—	—	—	—
PP-100mer 2%	—	—	—	—	—	—	—	1	2	4	—	—	—	—
PP-100mer 1.72%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	4	—
Properties														
Heat shocked Impact (J/m ²)	23.6	22.1	17.9	16.7	19.0	18.2	16.7	20.9	18.0	17.5	20.6	19.5	18.0	18.0
Elongation(%)	30.5	27.1	43.1	34.1	38.2	45.0	36.0	37.6	34.0	28.4	27.7	29.8	28.9	28.9
Viscosity (cP)	18.1	19.8	20.1	19.6	20.5	20.5	20.1	20.5	20.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
Volume (cc)	2.8	3.8	2.1	1.6	2.2	1.1	1.3	—	1.3	0.9	2.8	—	3.0	3.0
Paint Square Failure (no. of failures out of 392 total squares)	30	29	4	0	18	5	0	0	8	0	30	2	0	0

WO 02/33000

PCT/US01/29423

The test data show a significant increase in paint adhesion, compared to the control, for all the formulations containing PBT-ionomer and PET-ionomer as compared to the control formulation. This advantage in paint adhesion is achieved even at very low levels of ionomer (e.g., 1 weight percent). The results also show that paint adhesion is fairly insensitive to ionic monomer content of the ionomer. That is, PBT-I 0.5% enhances paint adhesion about as well as PBT-I 3%. The ionic content can thus be dictated by other properties, such as compatibilization of the ionomer with nylon-6,6. These experiments also show that adding up to 4% ionomer to the formulation has little effect on the Vicat-B softening temperature. In fact, for inventive formulations 39-50, the Vicat-B was even a few degrees celcius higher than that for the control formulation 38. Likewise, the addition of 1-4% ionomer appeared to have little effect on mechanical properties. While Izod impact strengths decreased slightly, in most cases the tensile elongation properties were slightly improved for the inventive formulations 39-50 compared to the control formulation 38.

All cited patents and other references are incorporated herein by reference.

While preferred embodiments have been shown and described, various modifications and substitutions may be made thereto without departing from the spirit and scope of the invention. Accordingly, it is to be understood that the present invention has been described by way of illustration and not limitation.

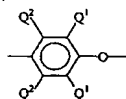
WO 02/33000

PCT/US01/29413

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A thermoplastic composition, comprising:
 about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether);
 about 5 to about 95 weight percent of a polyamide;
 5 about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent;
 and
 about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer
 which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or
 its ester-forming derivative; (2) a diol compound or its ester-forming
 10 derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate
 group;
 wherein weight percentages are based on the total weight of the
 composition.

2. The composition of claim 1, wherein the poly(arylene ether)
 15 comprises a plurality of repeating structural units of the formula:



- wherein for each structural unit, each Q¹ is independently halogen, primary
 or secondary alkyl having from one to about seven carbon atoms, phenyl,
 haloalkyl, aminoalkyl, hydrocarboxy, or halohydrocarboxy wherein at
 20 least two carbon atoms separate the halogen and oxygen atoms; and each Q²

WO 02/33000

PCT/US01/29423

is independently hydrogen, halogen, primary or secondary alkyl having from one to about seven carbon atoms, phenyl, haloalkyl, hydrocarbonoxy or haloalkylhydrocarbonoxy as defined for Q¹.

3. The composition of claim 1, wherein the poly(arylene ether)
5 comprises a plurality of 2,6-dimethylphenylene ether units.

4. The composition of claim 1, comprising about 20 to about 60
weight percent poly(arylene ether).

5. The composition of claim 1, wherein the polyamide comprises at
least one material selected from the group consisting of nylon-6; nylon-6,6;
10 nylon-4,6; nylon-12; nylon-6,10; nylon 6,9; and nylon 6/6T and nylon 6,6/6T
with triamine contents below about 0.5 weight percent.

6. The composition of claim 1, wherein the polyamide comprises
nylon-6 or nylon-6,6.

7. The composition of claim 1, comprising about 20 to about 60
15 weight percent polyamide.

8. The composition of claim 1, wherein the compatibilizing agent
comprises citric acid or fumaric acid.

9. The composition of claim 1, comprising about 0.1 to about 3
weight percent compatibilizing agent.

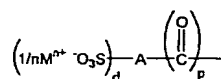
20 10. The composition of claim 1, wherein the aromatic dicarboxylic
acid or its ester-forming derivative comprises terephthalic acid or isophthalic
acid.

WO 02/33009

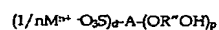
PCT/US01/29423

11. The composition of claim 1, wherein the diol compound or its ester-forming derivative comprises ethylene glycol or butylene glycol.

12. The composition of claim 1, wherein the polyester ionomer comprises sulfonate salt units represented by the formula:

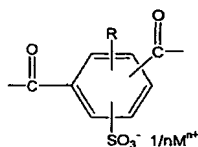


or the formula:



wherein $p=1-3$; $d=1-3$; $p+d=2-6$; A is an aryl group containing at least one aromatic ring; and the sulfonate substituent is directly attached to an aromatic ring.

13. The composition of claim 1, wherein the polyester ionomer comprises divalent ionomer units represented by the formula:



wherein R is hydrogen, halogen, alkyl having from one to about twenty carbons, or aryl having from six to about twenty carbons; M is a metal; and $n=1-5$.

WO 02/33000

PCT/US01/29423

14. The composition of claim 1, wherein the ester-forming compound containing an ionic sulfonate group is selected from the group consisting of sodium 3,5-dicarboxymethoxybenzene sulfonate, the bis(ethylene glycol) ester of sodium 5-sulfoisophthalate, and the bis(diethylene glycol) ester of sodium 5-sulfoisophthalate.

15. The composition of claim 1, wherein the polyester ionomer comprises about 0.1 to about 50 mole percent of units derived from the ester-forming compound containing an ionic sulfonate group, based on the sum of units derived from the ester-forming compound containing an ionic sulfonate group and units derived from the aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative.

16. The composition of claim 1, comprising about 1 to about 15 weight percent of the polyester ionomer.

17. The thermoplastic composition of claim 1, further comprising an impact modifier.

18. The thermoplastic composition of claim 17, wherein the impact modifier is selected from the group consisting of polystyrene-poly(ethylene-butadiene)-polystyrene block copolymers and polystyrene-poly(ethylene-propylene) block copolymers.

19. The thermoplastic composition of claim 1, further comprising a conductivity-enhancing filler.

20. The thermoplastic composition of claim 19, having a volume resistivity after molding not greater than about 1×10^4 Ohm-centimeter.

WO 02/33008

PCT/US01/29423

21. The thermoplastic composition of claim 19, having a volume resistivity after molding of about 1×10^9 to about 1×10^4 Ohm-centimeter.

22. The thermoplastic composition of claim 19, wherein the conductivity enhancing filler comprises carbon fibers.

5 23. The thermoplastic composition of claim 22, wherein the carbon fibers have diameters of about 3.5 to about 500 nanometers.

24. The thermoplastic composition of claim 1, further comprising an antioxidant selected from the group consisting of organophosphites; alkylated monophenols, polyphenols and alkylated reaction products of polyphenols with dienes; and esters of thioalkyl or thioaryl compounds.

10

25. A thermoplastic composition, comprising:

about 30 to about 50 weight percent poly(arylene ether) comprising repeating 2,6-dimethylphenoxy units;

about 30 to about 50 weight percent nylon-6,6;

15 about 2 to about 8 weight percent poly(butylene terephthalate) ionomer comprising about 0.5 to about 1.0 mole percent of sodium 5-sulfoisophthalate units, where the mole percent is based on the total of terephthalate and sulfo-isophthalate units;

20 about 5 to about 12 weight percent of an impact modifier selected from the group consisting of polystyrene-poly(ethylene butylene)-polystyrene block copolymers and polystyrene-poly(ethylene propylene) block copolymers;

WO 02/33000

PCT/US01/29423

about 0.3 to about 1.5 weight percent citric acid or fumaric acid;
and

about 0.2 to about 2 weight percent carbon fibers having
diameters of about 3.5 to about 500 nanometers;

5 wherein all weight percentages are based on the weight of the
total composition; and wherein the composition has a volume resistivity after
molding of about 1×10^3 to about 1×10^4 Ohm-centimeter.

26. A thermoplastic composition, consisting essentially of:

about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether);

10 about 5 to about 95 weight percent of a polyamide;

about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent;

and

15 about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer
which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or
its ester-forming derivative; (2) a diol compound or its ester-forming
derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate
group;

up to about 20 weight percent of an impact modifier; and

20 an amount of conductive filler effective to produce a volume
resistivity after molding not greater than about 1×10^5 Ohm-centimeter;

wherein weight percentages are based on the total weight of the
composition.

WO 02/33008

PCT/US01/29423

27. A thermoplastic composition, comprising the reaction product of:

about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether);

about 5 to about 95 weight percent of a polyamide;

5 about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent;
and

about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative; (2) a diol compound or its ester-forming derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate group;

10 wherein weight percentages are based on the total weight of the composition.

28. A method for making a thermoplastic composition, comprising:

15 blending about 5 to about 95 weight percent of a poly(arylene ether) and about 0.01 to about 10 weight percent of a compatibilizing agent to form a first intimate blend;

blending the first intimate blend with about 5 to about 95 weight percent of a polyamide to form a second intimate blend; and

20 blending the second intimate blend with about 0.1 to about 20 weight percent of a polyester ionomer which is the polycondensation product of (1) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative; (2) a diol

WO 02/33000

PCT/US01/29423

compound or its ester-forming derivative; and (3) an ester-forming compound containing an ionic sulfonate group to form a third intimate blend;

wherein weight percentages are based on the total weight of the composition.

- 5 29. A method for making a thermoplastic composition, comprising:
 blending about 5 to about 93 weight percent poly(arylene ether)
 and about 0.01 to about 10 weight percent compatibilizing agent to form a
 first intimate blend;

- blending the first intimate blend with about 5 to about 93 weight
10 percent polyamide and about 2 to about 30 weight percent of a carbon fiber
 masterbatch, the masterbatch comprising about 0.01 to about 0.40 weight
 fraction carbon fibers and about 0.60 to about 0.99 weight fraction polyamide,
 to form a second intimate blend; and

- blending the second intimate blend with about 0.1 to about 20
15 weight percent of a polyester ionomer which is the polycondensation product
 of (1) an aromatic dicarboxylic acid or its ester-forming derivative; (2) a diol
 compound or its ester-forming derivative; and (3) an ester-forming compound
 containing an ionic sulfonate group to form a third intimate blend;

- wherein weight percentages are based on the total weight of the
20 composition.

30. A molded article comprising the composition of claim 1.

31. The molded article of claim 30, further comprising a painted
 surface.

WO 02/13000

PCT/US01/29423

32. A molded automobile part comprising the composition of claim

1.

【 国際公開パンフレット (コレクトバージョン) 】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
25 April 2002 (25.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/033000 A3(51) International Patent Classification: C08L 71/12,
77/00

(11) International Application Number: PCT/US01/29423

(12) International Filing Date:
19 September 2001 (19.09.2001)

(23) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/687,581 13 October 2000 (13.10.2000) US
09/111,122 9 November 2000 (09.11.2000) US(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NZ, PA, PE, PG, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KR, LS, MW, MY, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LI, MC, NL, PT, SE, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD,
TG).Published:
with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments(88) Date of publication of the international search report:
22 August 2002(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
(US/US): 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).(72) Inventors: BASTIAENS, Jozef, H., F.; Knaibbuan
48, 4611 JX, Bergen op Zoom, The Netherlands (BE);
CARMINATI, Alessio; Kladovcova 32-34, Alp. 2,
Antwerp (BE).(74) Agents: HARRINGTON, Mark, F.; Harrington & Smith,
11 P. 1809 Black Rock Turnpike, Fairfield, CT 06430-3504
et al. (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/033000 A3

(54) Title: THERMOPLASTIC BLEND COMPRISING POLY(ARYLENE ETHER) AND POLYAMIDE

(57) Abstract: A thermoplastic composition comprising a poly(arylene ether), a compatibilizing agent, and a polyester ionomer exhibits reduced moisture absorption and improved paint adhesion. Use of the polyester ionomer allows use of lower amounts of conductive fillers.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/US 01/29423
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L71/12 C08L77/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
D. FIELDS SEARCHED Mainman document(s) searched (classification system followed by classification system) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than machine documentation in the event that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search phase (name and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 670 576 A (TAKATANI TAKAYUKI ET AL) 23 September 1997 (1997-09-23) claim 1; table 1	1-32
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10 31 October 1997 (1997-10-31) - & JP 09 169836 A (HITACHI CHEM CO LTD), 30 June 1997 (1997-06-30) abstract	1
A	US 5 132 365 A (GALLUCCI ROBERT R) 21 July 1992 (1992-07-21) claim 1; table 2	1-32
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document (as published on or after the international filing date) "L" document which may (prior to the priority date) or which is used to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 June 2002		Date of mailing of the international search report 17/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 6018, Postfach 9 NL - 5200 PH Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 51 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Marquis, D

Form PCT/ISA210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT					Application No. PCT/US 01/29423	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 5670576	A	23-09-1997	JP	8245876 A	24-09-1996	
JP 09169836	A	30-06-1997	NONE			
US 5132365	A	21-07-1992	US	5260374 A	09-11-1993	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 0 8 L 77/00

F I

C 0 8 L 77/00

テーマコード (参考)

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 バスティアンズ, ヨゼフ・エイチ・ピー

ベルギー、ザ・ネーザーランド、ベルゲン・オブ・ゾーム、4 6 1 1・ジェイエックス、カーツバーン・4 8 番

(72) 発明者 カルミナティ, アレッシオ

ベルギー、アントワープ、エーピーティール・2、ククブドルプベスト・3 2 - 3 4 番

F ターム (参考) 4J002 BP01Z CF11Y CF14Y CH07W CL00X CL01X CL03X CL05X DA01 FA04

FD01 FD07 GL00 GN00 GQ00 GQ05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.